Série A, N° 2169
N° d'ordre :
3040

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

(DOCTORAT D'ÉTAT)

PAR

GERBAULT Marinette

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de quelques acétates métalliques.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 avril 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL. . . . Président
HACKSPILL, DARMOIS . . Examinateurs

PARIS
IMPRIMERIE DELRIEU, EDITEUR
13, RUE DE L'AUDE

1948

Série A, N° 2169
N° d'ordre :
3040

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

(DOCTORAT D'ÉTAT)

PAR

GERBAULT Marinette

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de quelques acétates métalliques.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 avril 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL. . . . Président
HACKSPILL } Examinateurs
DARMOIS . . }

PARIS
IMPRIMERIE DELRIEU, EDITEUR
13, RUE DE L'AUDE

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen . ..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique
Mme RAMART-LUCAS ..	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
De BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRES	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
H. GAULT	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
LANQUINE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique
Mme JOLIOT-CURIE	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Physique générale et Radioactivité.
CABANNES	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Recherches physiques.
PREVOST		Zoologie (Evolution des êtres organisés).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BOULIGAND	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
WYART		Chimie.
TEISSIER	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Zoologie.
P. AUGER	T	Biologie végétale.
MONNIER		Physique quantique et relativité.
PIVETEAU		Physiologie générale.
ROCARD	T	Géologie.
H. CARTAN		Physique.
SCHAEFER	T	Calcul différentiel.
LAFFITTE		Physiologie des fonctions.
LERAY		Chimie (P.C.B.).
FAVART		Mécanique théorique des fluides.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN		Analyse et mesures chimiques.
DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER		Physique.
BAUER	T	Chimie - Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
GAUTHERET		Viologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS		Zoologie.
SOLEILLET		Physique.
FORTER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire . ..... Ch. MONIER.

A MES PARENTS

A MA SŒUR

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549225_0017

A MES MAITRES

MONSIEUR L.-J. OLMER

MADEMOISELLE M.-L. QUINET

C'est au laboratoire de Chimie Générale à l'Institut Catholique à Paris, que ce travail a été préparé. Le sujet m'en a été donné par Monsieur le Professeur L.-J. OLMER qui a dirigé de très près mon travail, et dont les nombreux conseils m'ont été d'un grand secours pour l'élaboration de cette thèse Je le prie de bien vouloir agréer, ici, tous mes remerciements et l'expression de ma profonde reconnaissance

Je demande également à Mademoiselle QUINET, Assistante de Monsieur Olmer, d'accepter toute ma gratitude pour l'aide généreuse qu'elle m'a toujours accordée.

Il m'a été possible de consacrer tout mon temps à la préparation de cette thèse, grâce à l'appui matériel de la Chambre Syndicale de la Grande Industrie Chimique et du Centre National de la Recherche Scientifique, je désire leur en exprimer tous mes remerciements.

Je tiens aussi à remercier Monsieur JOUAN qui m'a procuré, alors que c'était particulièrement difficile, certains produits indispensables à mon travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES ACÉTATES MÉTALLIQUES

INTRODUCTION

Spaeth a préparé les acétates anhydres de cadmium (1), de cuivre (2), de magnésium (3), en traitant les azotates de ces métaux cristallisant avec des molécules d'eau, par l'anhydride acétique. Colson (4), dans son Mémoire sur « L'action du chlore sur les acétates anhydres », signale qu'il introduit un certain poids d'anhydride acétique pour absorber l'eau résultant de la réaction entre l'acide acétique cristallisable et le sel du métal qu'il étudie. Par conséquent, le rôle de l'anhydride acétique semblait, jusqu'à présent se borner soit à la préparation d'un acétate anhydre, soit à empêcher la fixation de molécules d'eau sur un acétate préalablement formé.

J'ai pu préparer, par action de l'anhydride acétique des acétates à molécules d'acide acétique qui contiennent 1/2, 1,3/2 et même 3 molécules d'acide acétique combinés à la molécule d'acétate.

Les chlorures d'acides ayant des propriétés analogues à celles des anhydrides, j'ai étudié, ensuite, en particulier, les réactions du chlorure d'acétyle, qui donnent naissance à des corps ayant toujours des ions Cl, c'est-à-dire des chlorures à molécules d'acide acétique et des acétochlorures.

Dans la première partie de ce travail sont groupés tous les corps obtenus par action de l'anhydride acétique, et dans la deuxième partie tous ceux obtenus par action du chlorure d'acétyle.

Les quelques généralités qui suivent ont été déduites des études faites sur certains métaux de la colonne II de Mendeleieff : Magnésium, Calcium, Baryum, Cadmium, Zinc, et sur le Cuivre qui est classé dans la colonne I, mais qui se rapproche beaucoup, par ses propriétés, des métaux de la colonne II.

PREMIERE PARTIE

La première partie comprend huit chapitres :

I — Préparations des acétates à molécules d'acide acétique.
- A — Conditions d'action de l'anhydride acétique.
- B — Préparations.
- C — Séparation des eaux-mères.

II — Propriétés des acétates à molécules d'acide acétique.
- A — Différents acétates acides.
- B — Propriétés des acétates acides.
- C — Dosage.

III — Acétates de Magnésuim.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate à 1 molécule d'acide acétique.
- C — Acétate à 3/2 molécules d'acide acétique.
- D — Acétate à 3 molécules d'acide acétique.
- E — Acétates basique.

IV — Acétates de Calcium.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate à 1 molécule d'acide acétique.
- C — Acétate à 3/2 molécules d'acide acétique.

V — Acétate de Baryum.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate à 1 molécule d'acide acétique.
- C — Acétate à 3/2 molécules d'acide acétique

VI — Acétates de Cadmium.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate à 1 molécule d'acide acétique.
- C — Acétate de cadmium à 1 H_2O.

VII — Acétates de Zinc.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate de zinc anhydre.

VIII — Acétates de Cuivre.
- A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.
- B — Acétate à 1 molécule d'acide acétique.
- C — Acétate à 3/2 molécules d'acide acétique.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ACÉTATES A MOLÉCULES D'ACIDE ACÉTIQUE

A — Conditions d'action de l'Anhydride Acétique.

De l'étude que j'ai fait sur l'action de l'anhydride acétique sur les acétates, j'ai pu montrer :

1°) la nécessité de la présence de l'eau et :

2°) fixer les limites des quantités d'anhydride acétique entrant dans la réaction.

1°) *La présence de l'eau.*

Pour que l'anhydride acétique puisse réagir sur un composé il faut qu'il y ait de l'eau, soit que la réaction se passe en milieu aqueux, soit que le corps sur lequel réagit l'anhydride acétique contienne lui-même des molécules d'eau incluses.

a) *Milieu aqueux.*

Dans ce cas l'anhydride acétique se transforme en acide acétique, et c'est, alors, l'action de l'acide acétique que l'on étudierait et non plus celle de l'anhydride.

b) *Hydrates de sels.*

Pour montrer la nécessité de l'existence d'eau incluse dans les molécules des corps réagissant avec l'anhydride acétique, j'ai réalisé deux séries d'expériences.

Première série.

Sur l'acétate de cadmium cristallisant avec 3 H_2O, et sur l'hydroxyde de cadmium CdO,H_2O, j'ai obtenu, dans certaines conditions, des acétates nouveaux (voir chapitre relatif au cadmium).

Deuxième série.

Sur l'acétate de cadmium anhydre, obtenu en portant à 130° l'acétate de cadmium à 3 H_2O, température à laquelle il perd son eau de cristallisation ; et sur l'oxyde de cadmium, obtenu par calcination de l'hydroxyde. Les deux corps étant analysés avant et après le traitement par l'anhydride acétique m'ont montré qu'il ne s'était produit aucune réaction.

2°) *Limites des quantités nécessaires d'anhydride acétique.*

Pour obtenir une réaction complète, le nombre de molécules d'anhydride acétique qui entre dans la réaction ne doit jamais être inférieur au nombre de molécules d'eau incluses dans le corps qui est attaqué par l'anhydride acétique. J'ai essayé, dans bien des cas, de diminuer cette proportion, mais je n'ai alors obtenu que des mélanges. Par contre, il n'y a aucune limite supérieure et jamais un grand excès d'anhydride acétique n'a gêné une réaction.

B — Préparations.

J'ai préparé les acétates à molécules d'acide acétique à partir des acétates hydratés et à partir des hydroxydes ; dans ce dernier cas, souvent, en passant par l'intermédiaire des acétates hydratés.

Ces réactions pouvant avoir lieu à des températures différentes.

A la température du laboratoire.

Je fais agir l'anhydride acétique, sur l'acétate hydraté ou sur l'hydroxyde finement pulvérisé et tamisé, dans un flacon hermétiquement bouché pendant une quinzaine de jours au moins, et en agitant fréquemment.

A 80°.

Le ballon dans lequel se fait la réaction, est fermé par un bouchon percé de deux trous muni l'un d'un thermomètre sensible au degré, et l'autre d'un tube vertical de 1 m. environ, faisant l'office de réfrigérant ascendant. Ce ballon dont la température intérieure est de 80°, est chauffé au bain-marie bouillant.

A 138°. (Température d'ébullition de l'anhydride).

L'appareillage est le même qu'à 80°, mais le chauffage se fait à feu direct.

Pour les sels très hydratables à l'air, ces méthodes ne conviennent pas : le ballon est alors remplacé par une fiole munie d'une tubulure latérale et que l'on branche à une trompe à eau, sous une faible pression, la réaction peut s'effectuer normalement. Pour qu'aucune trace d'anhydride ou d'acide acétique ne subsiste à l'état adsorbé, ce qui fausserait les résultats des analyses, les acétates obtenus sont soigneusement essorés à la presse et s'ils sont attaqués par la vapeur d'eau, séchés dan le vide à douce chaleur, ou séchés dans un dessicateur à $SO4H_2$ relié à une trompe à eau.

On est quelquefois obligé d'avoir recours à l'éther pour obtenir la cristallisation de l'acétate obtenu à l'état de pâte ; mais il ne faut pas prolonger le temps de contact entre l'éther et l'acétate une fois les cristaux formés, car il se produit une deuxième réaction, la molécule est décomposée. Cette dernière réaction a été mise en évidence dans de nombreux cas et en particulier avec l'acétate de Magnésium à 1/2 $CH_3 CO_2 H$; au bout de 2 heures de contact avec l'éther, les cristaux sont formés, mais si l'action se prolonge, l'analyse après 24 heures correspond à des mélanges et après 48 heures il ne reste que de l'acétate de Magnésium anhydre. Les cristaux après leur formation sont mis dans une dessicateur à SO_4H_2, dans lequel on fait le vide, afin de les sécher.

CHAPITRE II

PROPRIETES DES ACÉTATES A MOLÉCULES D'ACIDE ACÉTIQUE

A — Différents Acétates a Molécules d'Acide Acétique.

En utilisant les différentes méthodes de préparation et pour chacune en faisant varier le temps de la réaction, j'obtiens avec certains métaux des séries d'acétates dont chacun diffère du précédent par 1/2 molécule d'acide acétique. Tous ces acétates peuvent être préparés séparément, ce qui montre que ce sont des corps définis et non pas des mélanges. Cependant il est possible par une seule préparation, d'avoir la série complète en partant de l'acétate hydraté jusqu'à l'acétate le plus acide, et cela, en prolongeant la durée de la réaction ; des prises d'essai à intervalles réguliers permettent la vérification, à la fois par l'analyse et par l'examen microscopique de la formation successive des acétates à molécules d'acide acétique.

Mais on peut également passer d'un acétate à l'acétate immédiatement supérieur en le traitant par l'anhydride acétique et en le portant à la température de formation de cet acétate à molécule d'acide acétique.

La réaction en sens inverse, c'est-à-dire le passage de l'acétate le plus acide à l'acétate le moins acide, sans toutefois atteindre l'acétate hydraté ni même l'acétate anhydre, ne se produit qu'avec les sels de cuivre.

B — Propriétés des Acétates a Molécules d'Acide Acétique.

Tous les acétates qui ont été étudiés présentent quelques propriétés analogues, on peut distinguer trois groupes de réactions :

— réaction de substitution,
— réaction d'addition,
— réaction entraînant la rupture de la molécule.

Réaction de substitution.

Lorsque j'évapore une solution d'acétate dans l'eau, je recueille toujours l'acétate hydraté ; l'eau se substitue aux molécules incluses d'acide acétique. De même cette réaction se produit en laissant pendant plusieurs jours, l'acétate à molécules d'acide acétique en atmosphère saturée d'humidité.

Réaction d'addition.

Cette réaction donne lieu à la préparation d'acétate à la fois acide et hydraté ; elle revient à traiter une solution aqueuse d'acétate acide par de l'alcool éthylique à 95° .

Mode opératoire.

Je prépare une solution très concentrée dans l'eau de l'acétate étudié et j'ajoute un volume d'alcool à 95° égal à 5 fois le volume de la solution, j'évapore ensuite à l'étuve à 50°. Toutes ces conditions sont indispensables.

1°) *Solution très concentrée et fraîchement préparée.*

En effet si la solution est préparée depuis longtemps ou si elle est trop diluée, l'acide acétique est remplacé par l'eau avant que l'alcool puisse avoir une action.

2°) *Le volume d'alcool égal au moins à cinq fois le volume de la solution.*

La proportion d'alcool peut être plus grande sans inconvénient, sans être supérieure cependant à dix fois le volume de la solution, mais sans avantage, tandis qu'un volume inférieur est insuffisant.

J'ai fait toute une série d'essais avec la même solution d'acétate acide ; à des volumes égaux de cette solution, j'ajoute des volumes d'alcool à 95° allant de un jusqu'à quinze fois le volume de la solution, et j'obtiens l'acétate à molécules d'acide acétique et hydraté uniquement avec des additions d'alcool dans les proportions de cinq à dix fois le volume de la solution ; pour les volumes inférieurs, seul l'acétate hydraté cristallise, tandis que pour les volumes supérieurs c'est l'acétate anhydre que l'on recueille.

Les résultats des analyses sont les suivants :

1°) 1 volume de solution d'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H, dans l'eau pour 1 ou 3 volumes d'alcool. Le corps recueilli est l'acétate hydraté.

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, $3H_2O$

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	39,4 %	41,5 %	19,1 %
trouvé 1 vol.	39,3 %	41,2 %	19,5 %
3 vol.	39,5 %	41,1 %	19,4 %

2°) 1 volume de la même solution pour :
5, 7 ou 9 volumes d'alcool

Le corps recueilli est l'acétate acide et hydraté.
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H, 5/2 H_2O

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H libre	H_2O
calculé	36,7 %	38,7 %	9,8 %	14,8 %
trouvé 5 vol..	36,5 %	38,5 %	9,7 %	15,4 %
7 vol..	36,6 %	38,6 %	9,9 %	14,9 %
9 vol..	38,8 %	38,8 %	9,4 %	15 %

3°) 1 volume de la même solution pour :
11, 13 ou 15 volumes d'alcool

Le corps recueilli est l'acétate anhydre.

$(CH_3CO_2)_2$ Cd

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-
calculé	48,7 %	51,3 %
trouvé 11 vol.	48,5 %	51 %
13 vol.	48,4 %	51,5 %
15 vol.	48,8 %	51 %

3°) *Etuve à* 50°.

Si l'évaporation se produit à une température plus élevée l'alcool s'évapore trop rapidement pour que la réaction puisse avoir lieu et si la température est inférieure l'évaporation est trop lente le produit uniquement hydraté a le temps de se former.

Exceptionnellement nous avons relevé les réactions d'addition avec l'alcool ou avec l'éther pour l'acétate de zinc à molécules d'acide acétique.

Pour les autres sels étudiés, autres que ceux de zinc, nous n'avons pas eu de composés avec l'alcool.

Réactions entraînant la rupture de la molécule.

Sous l'action de l'alcool, de l'éther et dans bien des cas de l'acide acétique, la molécule d'acétate est rompue, il reste l'acétate anhydre qui se dissout en partie dans la solution ; l'acide acétique libéré fait varier la solubilité de l'acétate anhydre, dans ce solvant ainsi des acétates anhydres obtenus à partir des différents acétates d'un même métal ont dans ces solvants, des solubilités qui varient avec la quantité d'acide acétique libéré.

Toutes ces réactions prouvent la fragilité de la liaison qui existe entre l'acétate et l'acide acétique, elle l'est d'autant plus que le sel est plus hydratable, et c'est ce qui rend difficile l'examen microscopique car les cristaux sont souvent démoli avant la fin de l'observation.

C — Dosage.

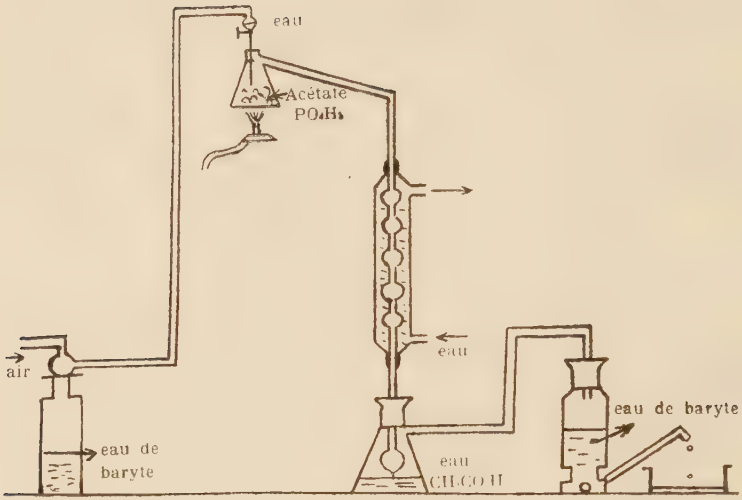
Le dosage de ces acétates comprend deux parties :

1°) *Dosage gravimétrique du métal* par la méthode habituelle à ce métal, l'acide acétique ne modifiant pas les réactions analytiques que j'ai employées ;

2°) *Dosage de l'acide acétique* (5).

L'acide acétique, recueilli par distillation, est dosé par de l'eau de baryte titrée, en présence de phtaléine du phénol.

Dans un acétate acide, l'acide acétique existe sous deux formes : à l'état combiné avec le métal et à l'état de solvate ; par la distillation on dose l'acidité totale. Pour avoir la quantité d'acide acétique solvaté, je titre directement une solution d'acétate acide



dans l'eau par l'eau de baryte titrée, mais ce dosage ne peut servir que d'indication ; on obtient toujours un dosage par excès car il se produit une hydrolyse faible libérant une petite quantité d'acide acétique combiné. Pour avoir le nombre exact de molécules d'acide acétique libre, je calcule à partir du métal, la quantité d'acide acétique nécessaire à sa combinaison, puis le poids ainsi obtenu est déduit du poids d'acide acétique total trouvé par la distillation, l'excédent correspond à l'acide acétique libre.

Dosage des acétates acides et hydratés.

Le dosage se conduit de la même façon que le précédent, mais le total des pourcentages trouvé est inférieur à 100 %, cette différence correspond aux nombres de molécules d'eau incluses dans la molécule du sel étudié.

J'ai cherché à utiliser d'autres méthodes pour le dosage de l'eau : chauffage très léger, ou emploi d'un dessicateur à SO_4H_2 branché ou non branché à la trompe d'eau, ou dessicateur à Cl_2Ca ou à CaO jusqu'à ce que j'obitenne un poids constant du sel, mais je n'ai jamais eu de bons résultats, car, en plus du départ d'eau il y a un entraînement du tout ou d'une partie de l'acide acétique libre. Tous les résultats de dosage d'eau qui sont donnés dans la suite sont obtenus uniquement par différence.

Les analyses sont faites sur des quantités variant entre 0,5 et 1 gr.

CHAPITRE III

LES ACÉTATES DE MAGNÉSIUM

L'acétate de Magnésium cristallise avec quatre molécules d'eau $(CH_3CO_2)_2$ Mg, 4 H_2O (6). Spaeth a préparé l'acétate de Magnésium anhydre en traitant le nitrate de Magnésium hydraté par l'anhydride acétique. En saturant par le chlore gazeux une solution d'acétate de Magnésium dans l'acide acétique, Colson (7) prépare un acétate de Magnésium à 1,5 molécules d'acide acétique.

J'ai mis en évidence l'existence des acétates acides suivants non encore signalés :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H

d'un acétate basique

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O

et j'ai retrouvé par une autre méthode que celle qui a été employée l'acétate acide de Colson :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H

Dosage du Magnésium.

Le magnésium est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et se transforme en pyrophosphate de magnésium.

Le premier essai d'action de l'anhydride acétique sur l'acétate de magnésium à 4 H_2O, qui a duré 1 heure 1/2, m'a permis de supposer qu'il doit se produire au cours de cette attaque successivement trois réactions : car la température subit des variations accompagnées de changements d'apparence très nets.

Conditions de cette réaction.

Proportions :

— 1 molécule diacétate de Mg à 4 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	45 cc.

Température :

80° par chauffage au bain-marie boullant.

Temps :

1 heure 1/2.

L'acétate de Magnésium à 4 H_2O, dont la formule a été vérifiée par une analyse préalable, est soigneusement pulvérisé et tamisé puis j'ajoute dans le ballon, l'anhydride acétique en excès, et après avoir fermé par un bouchon muni d'un réfrigérant ascendant, je porte au bain-marie bouillant. La température s'élève doucement jusqu'à 80° ; au début de l'expérience l'acétate de Magnésium se dépose au fond du ballon sous forme de poudre blanche, puis peu à peu ce dépôt diminue et il disparaît tout à fait au bout de 15 minutes environ, il est remplacé par une couche de faible épaisseur transparente et visqueuse, le mélange, avec le liquide surnageant, par agitation est impossible à réaliser. La température reste stationnaire encore pendant quelques instants, puis monte rapidement jusqu'à 90° ; à la surface de la couche transparente, il se forme des efflorescences blanches qui mesurent à peu près 1/2 cm de hauteur et dont le nombre va en apgmentant rapidement, je retire le ballon du chauffage pour pouvoir agiter, alors immédiatement la totalité de la masse collante se transforme en un corps blanc caïlleboté qui se prend en paquets. La réaction a duré 3/4 d'heure. Après avoir remis le ballon au bain-marie bouillant, la température continue de s'élever jusqu'à 95°. En agitant fréquemment le dépôt caïlleboté s'agglomère petit à petit et bientôt ce n'est plus qu'une seule masse qui est brusquement remplacée par une poudre blanche volumineuse. Je continue le chauffage encore pendant 1/2 heure, sans observer aucun changement d'apparence et la température se maintient à 80°.

J'ai recommencé cet essai avec des proportions différentes et à une autre température, les résultats obtenus sont les suivants :

Variations des proportions.

J'ai fait une série de trois expériences, en opérant toujours à la même température et pendant le temps, seules les proportions variant :

Température : 80°.
Temps : 1 heure 1/2.

1 — Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Mg à 4 H_2O . 1 gr.
— 5 molécules d'anhydride acétique 22 cc.

Ce qui correspond à un très léger excès puisque la présence de quatre molécules d'eau dans l'acétate de Magnésium nécessite quatre molécules d'anhydride acétique.

2 — Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Mg 4 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 45 cc.

Ce sont les proportions que j'emploie dans toutes les préparations systématiques des acétates acides de Magnésium.

3 — Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Magnésium 4 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

Dans ces trois cas j'obtiens les mêmes composés qui se présentent sous des aspects identiques ; par conséquent un plus ou moins grand excès n'influe pas sur la réaction.

Température d'ébullition de l'anhydride acétique.

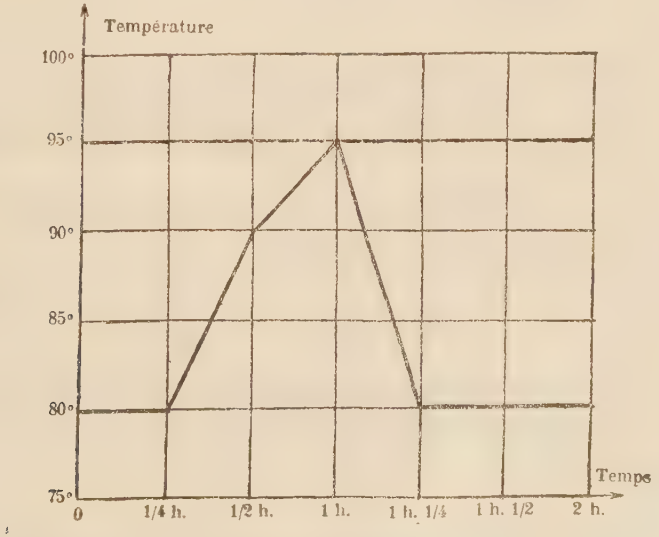
Pour obtenir l'ébullition de l'anhydride acétique, c'est-à-dire 138°, je chauffe le ballon directement et non plus par l'intermédiaire du bain-marie. Les proportions employées, dans cette expérience, sont encore :

— 1 molécule d'acétate de Mg à 4 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

Mais au lieu de mettre l'acétate de Magnésium à 4 H_2O, dans l'anhydride acétique, à la température du laboratoire et de chauffer ensuite, je verse la totalité de l'acétate pulvérisé dans l'anhydride acétique bouillant. Dès la mise en contact il y a formation de la masse visqueuse et transparente. Je continue le chauffage pour entretenir une faible ébullition, au bout de cinq minutes, la seconde attaque est amorcée, j'agite pour aider la réaction qui est terminée au bout de quelques minutes. Enfin la poudre blanche apparaît environ 10 minutes après. Je prolonge l'ébullition encore pendant 40 minutes, ce qui fait un chauffage total de 1 heure, mais sans obtenir d'autres réactions.

La température n'influe donc, uniquement que sur la vitesse des réactions, qui est accélérée, en passant de 80° à 138°, du triple environ.

Je n'ai pas observé à 138° les variations de température du liquide comme j'ai pu le faire à 80°, ces variations de température avec le temps m'ont permis de construire la courbe suivante :



Courbe de la température en fonction du temps.

J'ai voulu préparer chacun des corps apparus successivement au cours de ces essais, et pour cela je recommence toujours la réaction à partir de l'acétate de Magnésium à 4 H_2O, je prolonge la durée de chauffage jusqu'à ce que j'obtienne le nouvel acétate, ce qui a nécessité plusieurs essais avant de limiter le temps de chauffage nécessaire à la transformation totale en chaque composé.

A — Acétate de Magnésium a 1/2 CH_3CO_2H.

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H

Cet acétate est le premier qui se forme pendant l'attaque de l'acétate de Magnésium à 4 H_2O par l'anhydride acétique. Pour connaître les meilleures conditions de préparation j'ai cherché à déterminer le temps nécessaire de chauffage à 80° jusqu'à 138° la réaction est immédiate, les proportions employées sont toujours :

— 1 molécule d'acétate de Mg à 4 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	45 cc.

Détermination du temps de chauffage à 80° :

Dans le premier essai qui a été fait j'ai observé qu'une transformation commence à apparaître au bout de dix minutes environ et une seconde au bout 25 à 30 minutes, par conséquent pour préparer l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H il faut chauffer pendant un temps qui varie entre 10 et 25 minutes.

Etant dans les conditions de proportions et de température données ci-dessus j'ai fait trois préparations :

1°) Le chauffage dure 10 minutes.

2°) Le chauffage dure 15 minutes.

3°) Le chauffage dure 25 minutes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° — L'apparence de la masse collante n'est pas homogène, il reste quelques traces de grains blancs quand j'arrête la chauffage, ce qui est confirmé par l'analyse qui ne donne pas des pourcentages correspondant à une formule exacte.

2° — La masse transparente est parfaitement homogène, et l'analyse donne les résultats suivants, qui permettent d'écrire l'acétate de Magnésium avec 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	13,9 %	68,6 %	17,5 %
trouvé	13,7 %	67,9 %	18 %

3° — Lorsque j'arrête le chauffage après 25 minutes la deuxième transformation est commencée et les filaments caillebotés commencent à apparaître. L'analyse ne donne aucun résultat cohérent.

Par conséquent le temps de chauffage à 80° doit être de 1/4 d'heure.

Après avoir préparé l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H, je décante et j'isole ainsi facilement cette pâte qu'il est im-

possible de faire sécher à la presse. Après avoir essayé plusieurs liquides tels que l'alcool et l'acide acétique, pour le faire cristalliser mais sans aucun résultat, nous avons alors traité cette colle par un excès d'éther ; au bout de quelques heures, le dépôt qui était transparent, devient blanc avec un commencente de cristallisation qui est totalement terminée après 12 heures. Après décantation nous faisons sécher les cristaux dans un dessicateur à SO_4H_2 sous un vide léger.

Examen microscopique.

J'ai préparé cet acétate acide à 80°, à 138° et à chaque fois l'analyse conduit à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H

Analyse :	Mg	CH_3CO_2H T	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé . .	13,9 %	86,1 %	68,6 %	17,5 %
trouvé	moyenne de 4 analyses dont les extrêmes ne diffèrent que de 2 %			
	14,1 %	86,1 %	68,5 %	17,6 %

Action de quelques solvants
sur l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H

a) ***Dans l'eau.***

En présence d'eau froide l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H se transforme en acétate de Magnésium à 4 H_2O.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	10,8 %	55,2 %	34 %

Pour obtenir une solution saturée en acétate de Magnésium à $4H_2O$, il faut ajouter à l'eau, un poids de 848,1 gr. dans un litre soit 4,93 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H.

b) ***Action de l'alcool sur la solution aqueuse.***

Si à la solution fraîchement préparée, j'ajoute un grand excès d'alcool, j'obtiens après l'évaporation à l'étuve à 50°, un acétate acide et hydraté correspondant à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H, 5/2 H_2O

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	11 %	54,4 %	13,8 %	20,8 %
trouvé	10,9 %	53,8 %	14 %	21,3 %

c) *Action de l'humidité.*

Exposé pendant 24 heures sous une cloche, en atmosphère saturé d'humidité, la totalité de l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H est transformé en un liquide sirupeux qui cristallise ensuite, étant mis dans le laboratoire à l'air libre, en acétate de Magnésium hydraté.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	11,3 %	54,9 %	33,8 %

d) *Dans l'alcool absolu.*

Au contact de l'alcool absolu, l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H (10) se transforme en acétate de Magnésium anhydre qui se dissout ensuite, en partie dans l'alcool. Je recueille séparément la solution, que j'évapore dans un dessicateur à SO_4H_2 branché sur la trompe à eau, et le dépôt que je fais sécher de la même manière ; l'analyse de ces deux acétates permet d'écrire la formule de $(CH_3CO_2)_2$ Mg.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	16,6 %	82,9 %
solution	16,7 %	83,4 %

Pour que cette solution soit saturée en acétate de Magnésium anhydre, il faut mettre 75,5 gr. dans un litre soit 0,4389 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H.

Pour vérifier cette solubilité de l'acétate de Magnésium anhydre, j'ai fait une solution saturée dans l'alcool en mettant 93,7 gr. dans un litre soit 0,66 mol./litre d'acétate de Magnésium anhydre qui provient du traitement par l'alcool absolu, de l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H. Les deux résultats ne sont pas concordants, j'en donnerai l'explication dans le paragraphe E, p. 30.

e) *Dans l'éther.*

De même que dans l'alcool, l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2 se transforme dans l'éther en acétate de Magnésium anhydre, qui est très peu soluble dans l'éther, en effet la solution est saturée quand je mets 0,5 gr., soit 0,0028 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H. La vérification directement à partir de l'acétate de Magnésium anhydre donne un résultat différent, dans ce cas la solution est saturée avec 0,071 gr., soit 0,0005 mol./litre.

Les analyses du dépôt et de ce qui reste de la solution évaporée ont donné :

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	16,7 %	82,7 %
solution	17 %	82,9 %

f) *Dans l'acide acétique.*

J'ai laissé, pendant 15 jours, en contact l'acide acétique et l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H ; au bout de ce temps, j'ai séparé la partie solide, de la solution, l'analyse en est faite après séchage et évaporation dans le dessicateur à vide. Je constate qu'il y a fixation de 1 molécule d'acide acetique ce qui conduit à la formule (CH_3CO_2) Mg, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	10,3 %	50,8 %	38,9 %
trouvé dépôt	10,1 %	49,8 %	39,2 %
solution	10,4 %	51,3 %	38,6 %

La solution saturée est obtenue pour 104,3 gr. dans un litre, soit 0,6063 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H.

Toutes les solutions saturées sont préparées avec 10 cc. environ de solvant, je ramène ensuite au litre par le calcul. Pour être sûre que la solution soit bien saturée je laisse, en contact, au moins une dizaine de jours, l'acétate et le solvantavant de faire les analyses.

B — Acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, CH_3CO_2H.

Si, après la formation de l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H, l'on continue le chauffage, il se forme à nouveau une addition de 1/2 molécule d'acide acétique, ce qui conduit à l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H.

Pour le préparer, je garde toujours les mêmes proportions et la même température.

Le chauffage doit se prolonger pendant 1/2 heure pour obtenir seulement l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H. Le temps est déterminé à la suite de trois expériences dont les durées respectives sont de :

— 20 minutes,
— 30 minutes,
— 40 minutes.

Pendant les 20 premières minutes de chauffage la température du ballon est restée constante à 80°, puis elle monte rapidement jusqu'à 90° et s'y fixe jusqu'à la fin de l'expérience.

1° — Au bout de 20 minutes de chauffage le précipité caïlleboté est formé, mais il reste un léger fond non attaqué. En séparant les deux acétates, j'ai obtenu la formule à : 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	11,9 %	58,4 %	29,7 %
trouvé	11,8 %	58,2 %	29,9 %

2° — Le produit que j'obtiens au bout de 30 minutes est parfaitement homogène ce que vérifie l'analyse.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	11,9 %	58,4 %	29,7 %
trouvé	12,1 %	59,3 %	29,2 %

3° — Quand l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H commence à se former, c'est tout d'abord sous les apparences de petites particules caïllebotées qui peu à peu grossisent, c'est à ce moment là que j'ai arrêté la réaction pendant la seconde expérience (30 minutes).

Dans cette troisième préparation, je continue le chauffage plus longtemps et bientôt tout cet ensemble se soude en une seule masse qui augmente progressivement de volume ; après 40 minutes, j'arrête le chauffage, après séchage le produit obtenu ne correspond pas à une formule définie, d'où j'en déduis que la troisième réaction est déjà commencée.

Pour préparer l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H il suffit donc de maintenir le ballon, contenant l'anhydride acétique et l'acétate de Magnésium à 4 H_2O, au bain-marie bouillant pendant 30 minutes.

J'obtiens exactement la même réaction à 138°, mais au bout de 10 minutes au lieu de 30 minutes. Après l'avoir laissé refroidir pendant quelques minutes le solide est facilement séparé de la partie liquide par décantation, puis il est séché à la presse pendant deux heures environ. C'est un corps blanc cristallisé en baguettes.

Examen microscopique.

Il a été fait plusieurs analyses de ce corps qui ont toutes conduit à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, CH_3CO_2H.

Analyse .	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	11,9 %	58,4 %	29,7 %
trouvé : moyenne de 4 analyses dont les extrêmes diffèrent de 1,8 % :	11,8 %	58 %	29,9 %

Acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H
dans différents solvants.

a) *Dans l'eau.*

En solution dans l'eau froide, l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H, perd la molécule d'acide acétique incluse, qui est remplacée par 4 H_2O .

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	1,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	11 %	55,2 %	33,8 %

La solution dans l'eau est saturée en acétate de Magnésium à 4 H_2O, pour une quantité d'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H de 646,4 gr., soit 3,2 mol./litre.

c) *Action de l'alcool à 95° sur la solution.*

Par évaporation dans l'étuve à 50° de la solution fraîchement préparée, additionnée d'un volume d'alcool à 95°, cinq fois supérieur au sien, je recueille un acétate à la fois acide et hydraté et qui correspond à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, CH_3CO_2H, $2H_2O$.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	10,1 %	49,6 %	25,1 %	15,2 %
trouvé	10 %	49,3 %	25,3 %	15,4 %

b) *Humidité.*

Comme l'acétate acide précédent, l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H se transforme en un liquide sirupeux après être resté 24 heures sous une cloche en atmosphère saturée d'humidité, si ensuite ce liquide est laissé dans le laboratoire il cristallise en acétate de Magnésium à 4 H_2O.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	10,9 %	55 %	34,1 %

d) *Dans l'alcool absolu.*

J'obtiens l'acétate de Magnésium anhydre en traitant l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H sec par l'alcool absolu ; après la transformation il se dissout dans l'alcool. Après être resté 15 jours en solution j'analyse le dépôt et ce qui reste après évaporation de la solution.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	16,8 %	83,4 %
solution	16,5 %	82,7 %

La saturation de la solution en acétate de Magnésium anhydre est obtenu avec une addition de 62,6 gr., soit 0,31 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H.

e) *Dans l'éther.*

Après 15 jours de solution dans l'éther, du produit sec, je recueille tant dans le dépôt que dans le solide qui reste après évaporation de la solutian, l'acétate de Magnésium anhydre.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	17,1 %	83,2 %
solution	17 %	82,8 %

La solution est saturée quand elle contient un poids de 1.818 gr., soit 0,009 mol./litre d'acétate de Mg à 1 CH_3CO_2H.

f) *Dans l'acide acétique.*

En solution dans l'acide acétique, l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H prend 1/2 molécule d'acide acétique pour atteindre le même acétate que dans l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H, c'est-à-dire l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	10,3 %	50,8 %	38,9 %
trouvé dépôt	10,4 %	51,3 %	38,5 %
solution	10,1 %	49,8 %	39,3 %

La solution saturée d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H dans l'acide acétique contient 123 gr., soit 0,61 mol./litre d'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H.

C — Acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.

L'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H a été préparé cristallisé pour la première fois par Colson ; sa méthode est la suivante : il le fait précipiter en saturant, par un courant de chlore gazeux, sec, une solution d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H dans l'acide acétique obtenu en traitant du magnésium métallique par l'acide acétique pur.

J'ai retrouvé ce même acétate en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acétate de Magnésium tétrahydraté.

Lorsque cherchant à déterminer le temps de chauffage nécessaire à la préparation à 80°, de l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H, je prolongeais cette durée jusqu'à 40 minutes, j'arrêtais une réaction en pleine évolution.

Pour obtenir le corps défini résultant de cette dernière transformation, j'ai recommencé en me mettant toujours dans les mêmes conditions. Je remarque les changements d'apparence se produisant toujours sensiblement au bout des mêmes durées de chauffage constatés précédemment ; une masse collante transparente, puis un précipité caïlleboté ne formant ensuite qu'une masse dont le volume augmente et brusquement se transforme en une poudre

cristalline volumineuse ; ce dernier changement s'est produit après 3/4 d'heure de chauffage, je maintiens le ballon à la même température encore pendant 3/4 d'heure sans observer le moindre changement. Quelques minutes avant l'apparition de la poudre cristalline la température dans le ballon s'est élevée jusqu'à 95°, elle s'y fixe pendant 10 minutes environ puis redescend jusqu'à 80° et ne subit plus de variation jusqu'à la fin du chauffage.

Les conditions de préparation de l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H sont donc :

Proportion :

1 molécule d'acétate de Magnésium à 4 H_2O.
10 molécules d'anhydride acétique.

Température :

Bain-marie bouillant.

Temps :

1 heure.

A la température d'ébullition de l'anhydride acétique, 138°, j'obtiens le même corps au bout de 20 minutes seulement de chauffage.

Après séchage pendant deux heures à la presse, j'analyse l'acétate, acide obtenu :

Examen microscopique :

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	10,3 %	51,7 %	38 %
trouvé : moyenne de 4 analyses dont les extêmes diffèrent de 2,8 % :	10,3 %	50,8 %	38,7 %

Actions de quelques solvants sur l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'eau transforme l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H en acétate de Magnésium à H_2O, qui se dissout ensuite dans l'eau, la solution est saturée pour une addition d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H de 550,9 gr., soit 2,37 mol./litre. Les analyses du dépôt et de ce qui reste après évaporation de la solution ont donné le même résultat.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé dépôt	11,4 %	54,8 %	33,8 %
solution	11 %	55 %	34 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

La solution d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H dans l'eau fraîchement faite est additionnée d'un volume d'alcool égal à 5 fois le sien, après avoir été évaporée à l'étuve à 50°, on recueille l'acétate de Magnésium correspondant à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 H_2O.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	9,3 %	45,5 %	34,7 %	10,5 %
trouvé	9,2 %	45,3 %	34,5 %	11 %

b) *Humidité* .

Comme les autres acétates acides, l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H perd, à l'humidité, l'acide acétique qui est inclus et se tranforme en acétate tétrahydraté.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	11,4 %	56,2 %	32,4 %

d) *Dans l'alcool.*

Au contact de l'alcool absolu, l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H, comme les autres acétates acides, se transforme en acétate de Magnésium anhydre que je retrouve à la fois dans la solution évaporée et dans le dépôt.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	17,1 %	82,7 %
solution	16,6 %	83 %

La solution d'alcool est saturée d'acétate de Magnésium anhydre lorsque j'ajoute à l'alcool 63,9 gr. d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H, soit 0,2754 mol./litre.

c) *Dans l'éther.*

L'éther a la même action que l'alcool et j'obtiens, tant dans le dépôt que dans la solution évaporée, l'acétate de Magnésium anhydre qui est très peu soluble dans l'éther, puisque la solution est saturée pour une addition de 3,1 gr. d'acétate de Magésium à 3/2 CH_3CO_2H, soit 0,0133 mol./litre.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé dépôt	17 %	83 %
solution	16,6 %	83,3 %

Je n'ai pas pu retrouver les mêmes saturations en mettant directement en solution l'acétate de Magnésium anhydre dans l'alcool et l'éther (voir paragraphe E, p. 30).

f) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H est resté 15 jours en solution dans l'acide acétique sans subir de changement, la solution est évaporée ce qui reste est analysé ainsi que le dépôt au fond de la solution, dans les deux cas la formule établie est :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, CH_3CO_2H.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	10,3 %	51,7 %	38 %
trouvé dépôt	10,4 %	51,3 %	38,1 %
solution	10,1 %	49,8 %	39,5 %

La solution saturée contient 136,8 gr. d'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H, soit 0,59 mol./litre.

D — Acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H.

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.

Cet acétate a été obtenu de deux façons différentes :

1°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Mg 4 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

Température : 15°.
Temps : 185 heures (7 jours, 17 heures).

Au cours de ce temps l'aspect du dépôt a changé, tout d'abord c'est une poudre blanche dont le mélange avec le liquide est très facile, ensuite ce dépôt se durcit ; puis il est remplacé par une poudre blanche très volumineuse, et enfin il y a gélification totale, toute trace de liquide a disparu, puis la cristallisation commence en aiguilles très petites contre les parois du ballon.

Pendant toutes ces transformation j'ai fait de nombreux essais qui ont été analysés, la succession des acétates acides est la suivante :

Acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H.
Acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H.
Acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H.

Je n'ai pas pu constater la formation de l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H.

2°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Mg 4 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

Température : 80°.
Temps : 1/2 heure.

Après un chauffage de 1/2 heure au bain-marie bouillant, l'acétate de Magnésium formé reste dans la solution, il est sous la forme de paquets blancs caillebotés qui correspondent à la formule de l'acétate de Magnésium à 1 CH_3CO_2H ; il est recouvert d'un

excès d'anhydride acétique. Laissé ensuite pendant 22 heures à la température du laboratoire, il se transforme en un autre acétate d'un aspect différent : un corps blanc volumineux pris en gelée sans qu'il reste aucune trace du liquide.

Il a fallu 22 heures à la température du laboratoire pour obtenir ce nouveau corps et de plus je constate que dans les préparations précédentes la température accélère les réactions par conséquent en chauffant à 80°, c'est-à-dire au bain-marie bouillant, je dois atteindre le même corps en moins longtemps ; ce qui se vérifie, en effet, il suffit que je chauffe pendant 8 heures à 80° pour avoir la gélification totale et 4 heures à 138°.

Après séchage à la presse, l'acétate est examiné au microscope.

Examen microscopique :

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	7,4 %	36,4 %	56,2 %
trouvé : moyenne de 2 analyses dont les extrêmes diffèrent de 1,5 %.	7,3 %	36,1 %	56,3 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de Magnésium à CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H se transforme en acétate de Magnésium à 4 H_2O au contact de l'eau, puis se dissout à raison de 687,8 gr., soit 2,13 mol./litre d'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H pour la solution saturée. L'acétate recueilli par évaporation ou dans le dépôt est analysé.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	11,1 %	55,3 %	33,6 %

b) *Humidité.*

L'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H exposé à l'humidité, se transforme comme les autres acétates en un liquide sirupeux, mais pour un poids égal aux poids des acétates de Magnésium à 1/2, 1, 3/2 CH_3CO_2H, il faut un temps double, le liquide cristallise dans une atmosphère sèche en $(CH_3CO_2)_2$ Mg, 4 H_2O.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	11,2 %	55,1 %	33,7 %
trouvé	11 %	54,8 %	34,2 %

c) *Action de l'alcool sur la solution.*

La solution dans l'eau, fraîchement préparée saturée, est additionnée d'un excès d'alcool puis évaporée à 50°, l'acétate de Magnésium obtenu est encore l'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H. Cet acétate se conduit différemment des autres car je n'obtiens pas, après traitement de la solution par l'alcool, un acétate ayant à la fois des molécules d'acide acétique et eau.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	7,4 %	36,4 %	56,2 %
trouvé	7,5 %	36,7 %	56,1 %

d) *Dans l'alcool — dans l'éther.*

En solution soit dans l'alcool, soit dans l'éther, l'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H se comporte comme les autres acétates acides de Magnésium, la molécule est rompue, et il reste l'acétate de Magnésium anhydre.

Les solutions saturées en acétate de Magnésium anhydre contiennent :

— dans *l'alcool :* 75,1 gr., soit 0,233 mol./litre d'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H.

— dans *l'éther :* 6,6 gr., soit 0,0204 mol./litre d'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H.

Analyse dans l'alcool :	Mg	CH_3CO_2-
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé	17,1 %	83,2 %

Analyse dans l'éther :	Mg	CH_3CO_2-
calculé	16,9 %	83,1 %
trouvé	17,2 %	82,9 %

c) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H, en solution dans l'acide acétique, perd 3/2 molécules d'acide acétique et tend vers l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H que je retrouve à la fois dans le dépôt et dans ce qui reste de la solution évaporée. La liaison qui a permis l'addition de 3/2 CH_3CO_2H sur l'acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H pour la transformer en acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H doit être très lâche puisqu'elle est rompue même en milieu acétique.

Analyse :	Mg	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	10,3 %	51,7 %	38 %
trouvé dépôt	10,2 %	51,2 %	38,4 %
solution	10,1 %	50,9 %	38,3 %

La solution saturée en acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H s'obtient en mettant 186,7 gr., soit 0,58 mol./litre d'acétate de Magnésium à 3 CH_3CO_2H.

E — Comparaison entre les différents acétates acides de Magnésium.

J'ai montré l'existence d'une série d'acétates acides de Magnésium à 1/2, 1, 3/2 et 3 CH_3CO_2H, que je peux préparer les uns à partir des autres en prologeant le temps de chauffage pour chaque nouvelle addition d'acide acétique. J'ai retrouvé cette même série en faisant agir l'anhydride acétique sur l'hydroxyde de Magnésium pur.

La liaison qui unit l'acide acétique inclus et l'acétate de Magnésium est fragile, cependant l'acétate acide le plus stable est l'acétate à 3/2 CH_3CO_2H ; en effet c'est vers lui que les autres acétates acides tendent en gagnant ou perdant des molécules d'acide acétique quand ils sont en solution dans l'acide acétique.

Dans les formules des sels à la fois acides et hydratés, au fur et à mesure que la quantité d'acide acétique augmente le nombre de molécules d'eau diminue, et l'on constate qu'il existe un nombre constant de molécules incluses, il y a toujours trois molécules incluses dans la molécule d'acétate.

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H, 5/2 H_2O	3
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H, 2 H_2O	3
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 H_2O	3
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H	3

Normalement les sels de Magnésium ont la coordinence 6, ici ce n'est que la moitié.

Remarque :

Les acétates acides sont attaqués par l'alcool et l'éther et transformés en acétate de Magnésium anhydre, qui se dissout ensuite dans le solvant, c'est donc la saturation des solutions uniquement en acétate anhydre que l'on mesure, et par conséquent je devrais toujours avoir à mettre en solution un même nombre de molécules pour atteindre la saturation, or je constate que les poids à ajouter pour les quatre acétates acides sont différents les uns des autres, v. pages 17, 26) et de plus, si je mets en solution directement l'acétate de Magnésium anhydre dans l'alcool ou dans l'éther, la saturation est obtenue pour un autre nombre de molécules.

Ces variations de solubilités sont dues aux quantités d'acide acétique qui sont libérées dans l'attaque des acétates acides. Dans l'éther, la solubilité augmente, dans l'alcool elle diminue pendant que la quantité d'acide acétique libéré augmente.

A l'appui de cette affirmation, je fais deux séries d'expériences, qualitatives les causes d'erreur étant trop grandes pour qu'elles aient une valeur quantitative, l'une avec l'éther, l'autre avec l'alcool.

I — *Variations de la solubilité de l'acétate de Magnésium anhydre dans l'éther sous l'influence de l'acide acétique.*

Je prends quatre fioles jaugées de 100 cc. : A - B - C - D - dans lesquelles je mets des poids croissants d'acétate de Magnésium anhydre correspondant aux nombres de molécules des acétates acides contenues dans les solutions saturées.

Fiole	Poids acétate anhyd.	Nombre de molécules	Solutions saturées des acétates acides
A	0,007 gr.	0,0005	$(CH_3CO_2)_2$ Mg.
B	0,127 gr.	0,009	(CH_3CO_2) Mg, 1 CH_3CO_2H.
C	0,188 gr.	0,0133	$CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.
D	0,29 gr.	0,0204	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.

Ensuite je bouche les quatre fioles, après les avoir rempli d'éther, mais seule la fiole A jusqu'au trait de repère, les autres à environ 99 cc. Je les laisse aurepos pendant 24 heures, les résultats sont alors :

Fiole A. — L'acétate de Magnésium anhydre est entièrement dissous.

Fioles B - C - D. — Il reste un dépôt important ; j'ajoute alors dans ces trois fioles, les quantités d'acide acétique égales aux quantités qui auraient été libérées si j'avais mis les acétates acides en solution.

Fiole	Acétates acides correspondant	Volume CH_3CO_2H
B	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H.	0,05 cc
C	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.	0,1 cc
D	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.	0,34 cc

puis ensuite je complète les volumes jusqu'au trait de jauge par de l'éther ; 24 heures après, nouvelle observation, je constate qu'il n'existe plus aucune trace de dépôt dans chacune des fioles.

Pour être sûre d'avoir obtenu des solutions saturées, j'ajoute à nouveau dans les quatre fioles, quelques mmgrs d'acétate de Magnésium anhydre ,au bout de 48 heures il y a sensiblement les mêmes dépôts au fond des fioles ; je les recueille sur un filtre taré et pour entraîner les restes de la solution je rince avec très peu d'éther, comme l'acétate de Magnésium anhydre est presqu'insoluble le poids d'acétate que je risque d'entraîner est inférieur aux causes d'erreur de la pesée.

Fiole	Poids ajouté	Poids recueilli
A	0,008 gr.	0,0062 gr.
B	0,002 gr.	0,002 gr.
C	0,004 gr.	0,0041 gr.
D	0,003 gr.	0,0032 gr.

Je constate que le poids recueilli est supérieur au poids d'acétate de Magnésium anhydre qui est ajouté, ce qui prouve :

1°) que les solutions sont saturées avant cette seconde addition, car s'il y avait eu une autre dissolution, le poids d'acétate recueilli aurait été inférieur ;

2°) que le rinçage a été insuffisant, l'excès de poids provenant de l'évaporation des traces de solution.

Dans cette série d'essais je n'ai pas fait intervenir l'acétate de Magnésium à 1/2 CH_3CO_2H parce que la quantité d'acide acétique à ajouter est trop faible pour être mesurable.

II — *Variations des solubilités de l'acétate de Magnésium anhydre dans l'alcool en fonction de l'acide acétique.*

Je prends cinq fioles de 100 cc., dans chacune d'elles je mets 0,937 gr. d'acétate anhydre, puis des volumes d'alcool tels que :

Fiole A. — Jusqu'au trait d jauge (100 cc.).

Fioles B - C - D - E. — Environ 99 cc.

Je bouche soigneusement les fioles, après 24 heures je constate :

Fiole A. — Dissolution totale.

Fioles B - C - D - E. — Il reste un dépôt.

J'ajoute alors une quantité d'acide acétique égale à celle qui aurait été libérée par l'acétate acide.

Fiole	Acétates acides correspondant	Volume CH_3CO_2H
B	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H.	0,12 cc
C	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H.	0,18 cc
D	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.	0,23 cc
E	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.	0,38 cc

puis je complète les volumes en versant de l'alcool jusqu'au trait de jauge ; nouvelle observation après 24 heures, tous les dépôts ont disparu.

De la même façon, qu'avec l'éther, je vérifie que les solutions sont saturées, mais je fais sécher sans laver parce que l'acétate de Magnésium anhydre est plus soluble dans l'alcool que dans l'éther.

On peut déduire de ces résultats les mêmes conclusions que pour l'éther.

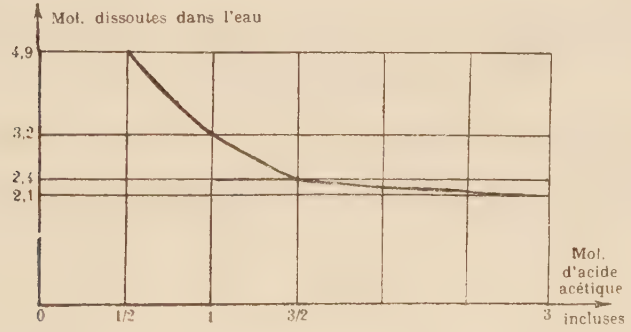
Fiole	Poids ajouté	Poids recueilli
A	0,0015 gr.	0,0017 gr.
B	0,003 gr.	0,0035 gr.
C	0,0045 gr.	0,0048 gr.
D	0,002 gr.	0,0023 gr.
E	0,001 gr.	0,0012 gr.

Tout ce qui précède montre l'action de l'acide acétique dans les solubilités.

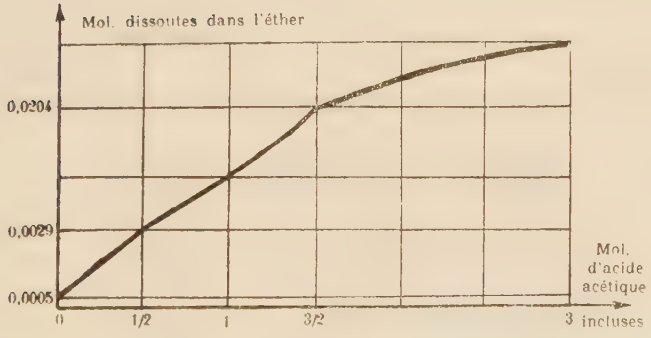
Cas de l'eau. — De même que l'acétate de Magnésium anhydre dans l'alcool, la solubilité de l'acétate de Magnésium à 4 H_2O dans l'eau diminue avec l'augmentation de la quantité d'acide, acétique libéré.

Cas de l'acide acétique. — Les acétates acides de Magnésium dans l'acide acétique se transforment tous en acétate de Magnésium à 3/2 CH_3CO_2H et l'on obtient toujours à peu près la même saturation ce qui est évident puisque le solvant étant l'acide acétique, les molécules d'acide prises ou libérées ne changent pas le milieu.

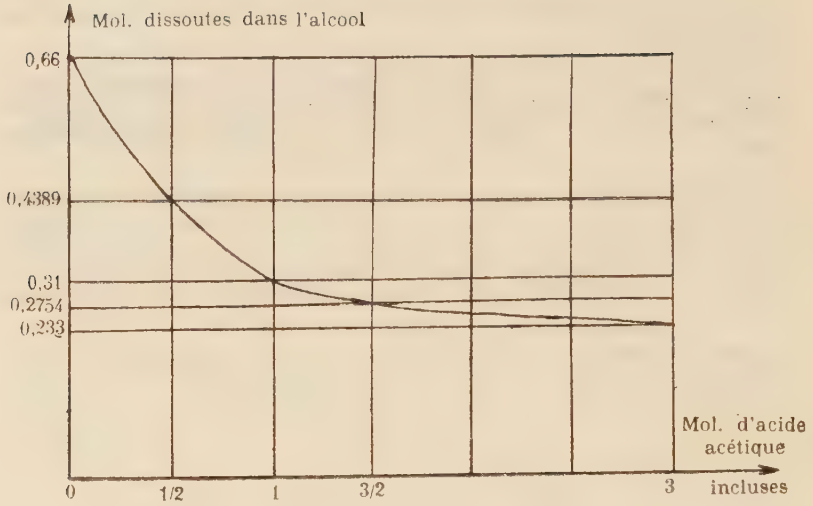
Avec toutes ces valeurs il est possible de construire des courbes :



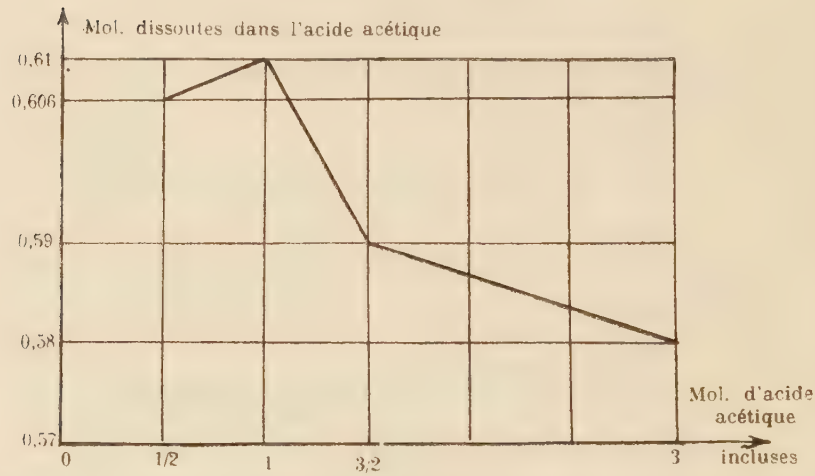
Solubilités dans l'eau.



Solubilités dans l'éther.



Solubilités dans l'alcool.



Solubilités dans l'acide acétique
(échelle plus grande que les autres courbes.)

F — Acétate de Magnésium basique.

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O.

Kubel signale un acétate basique de Magnésium qu'il obtient « en faisant digérer de la magnésie ou du carbonate basique de

Magnésium dans une solution aqueuses d'acétate de Magnésium, par évaporation on peut avoir ce sel à tous les degrés de saturation » ; mais il ne donne aucune formule ni aucune préparation précise. Frémy (9) dans son « Encyclopédie chimique » indique cet acétate mais sans plus d'explication.

En appliquant la même méthode, que pour la préparation des ciments Sorel, j'arrive à établir la formule d'un acétate basique.

Je délaie dans un mortier de la Magnésie calcinée avec une solution concentrée d'acétate de Magnésium dans l'eau.

Proportions :

— MgO calciné 1 molécule	12 gr.
— Solution acétate 0,2 molécule	37 cc.

La solution saturée d'acétate de Magnésium contient 351 gr., soit 1,63 mol./litre.

Le mélange est remué avec un pilon pendant 10 minutes environ, on obtient une pâte blanche très fluide, que je verse ensuite dans des capsules légèrement graissées ; une capsule A est mise dans l'étuve à 100°, un eautre B est laissée dans le laboratoire.

L'acétate de Magnésium basique a fait prise, au bout, de une heure dans la capsule A et de trois jours dans la capsule B. Ce n'est pas un ciment aussi dure que le ciment à l'oxychlorure de Magnésium, il se raye à l'ongle ; la prise se fait avec un retrait ce qui facilite le démoulage, mais entraîne aussi de légers fendillements. Extérieurement ce ciment a un aspect homogène, avec une apparence de pierre, intérieurement c'est une pâte présentant par place de petites boules, plus blanches de magnésie non attaquée.

Les analyses sont faites sur des parties du ciment choisies sans trace de magnésie.

La conduite de l'analyse est un peu différente ; je dose le Magnésium total et l'acide acetique, puis je calcule le poids de Magnésium qui correspond à la quantité d'acide acétique d'où j'en déduis le Magnésium lié à l'oxygène, le poids de l'eau est trouvé par différence.

Les analyses donnent des pourcentages qui permettent d'écrire la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O.

Analyse :	Mg total	Mg de l'acétate	MgO	Acide acétique	H_2O
calculé . .	22,6 %	5,66 %	28,3 %	27,8 %	38,3 %
trouvé . .	22,7 %	5,62 %	29,3 %	27,7 %	37,4 %
	22,4 %	5,65 %	27,8 %	27,85 %	38,7 %

J'ai fait une autre préparation de ciment acétique, en prenant les proportions d'acétate de Magnésium et de Magnésie, de la formule il y a un excès d'eau qui s'évapore en séchant.

Proportions :

— MgO calciné 0,125 molécule	5 gr.
— Acétate Mg 0,041 molécule	27 cc.

La prise se fait dans le même temps et de la même façon, mais la pâte après séchage est très homogène et ne présente plus de traces de Magnésie non transformée.

Analyse :	Mg total	Mg de l'acétate	MgO	Acide acétique	H_2O
calculé . .	22,6 %	5,66 %	28,3 %	27,8 %	38,3 %
trouvé . .	22,5 %	5,6 %	28,05 %	27,6 %	38,7 %
	22,65 %	5,66 %	28,2 %	27,9 %	38,2 %

L'acétate basique de Magnésium est insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; il est attaqué par tous les acides et se transforme en sel correspondant. Il est décomposé par l'eau froide en acétate de Magnésium et en Magnésie ; je retrouve la Magnésie dans la partie insoluble et l'acétate de Magnésium en faisant évaporer la solution.

La formule de l'acétate basique de Magnésium est en tous points comparables à celle de l'oxychlorure.

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O.

Cl_2 Mg, 3 MgO, 11 H_2O.

La différence de nombre de molécules d'eau se retrouve dans l'acétate et le chlorure de Magnésium, qui cristallisent avec :

$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 4 H_2O.

Cl_2Mg, 6 H_2O.

ACETATES DE MAGNÉSIUM

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 4 H_2O.		$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Mg.	$(CH_3CO_2)_2$ Mg.	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 $CH_3CO_2)_2H$.
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.
		$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O.

CHAPITRE IV

ACÉTATES DE CALCIUM (31)

Après l'étude du Magnésium qui est le premier élément de la colonne II de Mendelcieff je passe aux étaux constituant le groupe principal de cette colonne : le calcium et le baryum.

Le baryum sera étudié dans le chapitre suivant.

Dans toute la bibliographie du calcium, on signale l'existence de trois acétates connus jusqu'à maintenant : un acétate hydraté, cristallisé en aiguilles prismatiques avec deux molécules d'eau $(CH_3CO_2)_2$ Ca, 2 H_2O (10) ; un acétate acide signalé par Colson (11) $(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H qu'il obtient soit amorphe, en ajoutant de l'anhydride acétique à une dissolution de chaux dans l'acide acétique pur, soit cristallisé en saturant de chlore l'acétate amorphe précédent dissous dans l'acide acétique cristallisable ; et enfin, d'après Frémy (12), l'acétate de calcium à 1 molécule d'acide acétique peut se transformer en un acétate à la fois acide et hydraté de formule $(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H, 1/2 H_2O en mélangeant à volumes égaux une solution saturée d'acétate neutre de chaux et d'acide acétique cristallisable.

Dans les paragraphes suivants je donne les préparations et les principales propriétés des acétates acides suivants, non signalés jusqu'à maintenant :

$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H.

A — Acétates a 1/2 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H.

Plusieurs séries d'expériences ont été faites, entre l'acétate de calcium à 2 H_2O et l'anhydride acétique, les proportions, la température, le temps variant à tour de rôle.

a) *Variations de la durée de l'expérience.*

Proportions utilisées :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 80° chauffage au bain-marie bouillant.

Dans ces conditions, j'ai réalisé quatre expériences, les temps de chauffage étant :

1/2 h. 1 h. 3 h. 5 h.

Sur ces quatre expériences, deux seulement conduisent à des corps purs, ce sont celles pour lesquelles le chauffage dure entre 1 h. et 3 h., pour un temps plus court la réaction n'est pas terminée, tandis qu'au bout de 5 h. une seconde transformation se produit.

b) *Variations de proportions.*

Température : 80° au bain-marie bouillant.

Temps : 1 heure.

Toutes les expériences précédentes sont faites avec un grand excès d'anhydride acétique, j'ai voulu connaître les proportions minima qui permettent la réaction et c'est dans ce but que je réalise la série suivante dont les proportions sont :

1°) :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride anétique 50 cc.

2°) :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O 5 gr.
— 5 molécules d'anhydride acétique 12 cc.

3°) :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O 5 gr.
— 2 molécules d'anhydride acétique 5 cc.

Dans tous ces essais j'ai obtenu de bons résultats, mais les proportions de l'expérience n° 3 correspondent exactement aux proportions de la réaction qui s'écrit :

$$(CH_3CO_2)_2\,Ca,\,2\,H_2O + 2\,\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\,O \rightarrow (CH_3CO_2)_2\,Ca,\,1/2\,CH_3CO_2H + 7/2\,CH_3CO_2H.$$

c) *Autre tempéarture.*

Il est possible d'obtenir également l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H à la température du laboratoire 14° avec des proportions de :

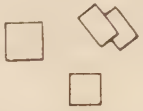
— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

Temps : 24 heures.

Conduite de la réaction.

Dans tous ces différents essais les apparences sont toujours les mêmes, dès le début de la réaction, un liquide limpide, de volume plus ou moins grand suivant, les proportions, surnage au-dessus d'un dépôt blanc qui se mélange très bien au début par agitation, puis peu à peu ce dépôt devient dur et forme un bloc.

Après décantation et séchage, c'est une poudre blanche cristallisée en lamelles quadrangulaires.



Les conditions les meilleures pour préparer ces acétates sont :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ca, 2 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Température : 80°.

Temps : 2 heures.

Le calcium est précipité à l'état d'oxalate par l'oxalate d'ammonium, après calcination il est pesé sous forme d'oxyde de calcium : CaO.

Les analyses donnent les résultats suivants :

Analyse de l'acétate de Ca à 1/2 CH_3CO_2H :

	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	21,3 %	62,3 %	16,4 %
trouvé : moyenne de 6 analyses dont les extrêmes diffèrent de 2,1 % :	21,1 %	62,1 %	16,6 %

Actions de quelques solvants sur l'acétate de Calcium à 1/2 CH_3CO_2H

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H se transforme, dans l'eau froide, en acétate de calcium à 2 H_2O qui se dissout ensuite.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	20,6 %	60,8 %	18.6 %
trouvé	20,5 %	60,6 %	18,9 %
	20,4 %	60,5 %	19,1 %

La solution dans l'eau de l'acétate de calcium à 2 H_2O est saturée lorsque l'on met 0,287 mol./litre d'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H.

b) *Humidité.*

Exposé pendant 21 jours en atmosphère saturée d'humidité, l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H perd cette fois 1/2 molécule d'acide acétique qui est remplacée par deux molécules d'eau mais sans passer par l'état liquide.

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Si, à la solution saturée j'ajoute un excès d'alcool absolu, il y a immédiatement prise en gelée puis formation d'aiguilles brillantes d'acétate de calcium à 2 H_2O, c'est-à-dire que la solubilité de l'acétate de calcium à 2 H_2O dans l'eau est diminuée par l'addition d'alcool, mais le corps n'est pas modifié.

d) *Dans l'alcool absolu.*

Dans un tube d'essai je mets environ 1 gr. d'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H dans un grand excès d'alcool absolu, peu à peu le volume du dépôt augmente, devient floconneux, gélatineux. Au bout de 24 heures, je distingue 3 couches superposées dans le tube à essai et de volumes différents.

1°) Un dépôt qui n'a pas changé d'apparence mais qui a diminué de volume ;

2°) Une couche gélatineuse qui occupe environ 1/3 du tube ;

3°) Un liquide limpide dans lequel s'est dissous 0,029 mol./litre d'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H après transformation en acétate anhydre, vérifié par l'analyse dont le résultat est donné p. 43.

L'analyse du dépôt après séchage conduit à la formule de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H qui n'a pas été attaqué.

Analyse du dépôt après séchage :

	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	21,3 %	62,3 %	16,4 %
trouvé	21,2 %	62,5 %	16,5 %

Couche gélatineuse après séchage dans un dessicateur à SO_4H_2 dans lequel on fait le vide, la gelée prend l'apparence d'une poudre blanche que j'analyse de même que le résidu de la solution évaporée, dans les deux cas les pourcentages sont ceux de l'acétate de calcium $(CH_3CO_2)_2$ Ca, inconnu jusqu'à présent.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé couche gélatineuse	25,1 %	75,2 %
solution	25,4 %	74,8 %

e) *Dans l'éther.*

La solution surnageante reste toujours limpide ; après 15 jours de contact j'analyse le dépôt et le résidu de la solution évaporée, l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H s'est transformé en acétate de calcium anhydre qui se dissout jusqu'à la saturation, la solution contient environ 0,0053 mol./litre d'acétate de calcium anhydre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	24,9 %	75,1 %
	25 %	74,5 %

f) *Dans l'acide acétique.*

En solution pendant 15 jours dans l'acide acétique cristallisable, l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H prend à nouveau 1/2 molécule d'acide acétique pour donner l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H que je retrouve à la fois dans le dépôt et dans la solution qui, étant saturée, contient 0,0186 mol./litre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	18,3 %	54,1 %	27,6 %
trouvé dépôt	18 %	53,1 %	28,1 %
solution	18,5 %	54,6 %	27,3 %

B — Acétate a 1 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H.

L'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H a été préparé par Colson en traitant la chaux vive CaO par l'acide acétique pur en présence d'anhydride acétique. La réaction se passe entre l'acide acétique et la chaux, l'anhydride acétique est uniquement à l'état de traces pour absorber l'eau formée par la réaction.

$$3\ CH_3CO_2H + CaO \rightarrow (CH_3CO_2)_2\ Ca,\ 1\ CH_3CO_2H + H_2O.$$

Je l'ai retrouvé par une méthode un peu différente puisque c'est sur l'acétate de calcium à 2 H_2O que réagit un excès d'anhydride acétique sans acide acétique.

Je reprends les mêmes conditions que dans les préparations de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H en augmentant soit la durée de l'expérience soit la température.

a) *Augmentation de la durée de l'expérience.*

En gardant constantes les proportions et la température, j'augmente progressivement la durée de la réaction en passant d'un essai à l'autre.

Proportions :

1 molécule d'acétate de calcium à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 80° au bain-marie bouillant.

La première réaction dure 5 h.
La deuxième réaction dure 6 h.
La troisième réaction dure 7 h.

Les analyses des corps obtenus dans la première et la troisième réaction ont donné des pourcentages incompatibles avec des formules de corps définis.

Après 6 heures de chauffage les acétates de Ca à 1/2 CH_3CO_2H donnent naissance aux acétates de Ca à 1 CH_3CO_2H, la réaction est complète et terminée.

En prolongeant le chauffage jusqu'à 7 heures, l'acétate à 1 CH_3CO_2H est lui-même attaqué, ce qui est prouvé par l'analyse. Les résultats ne conduisent à aucune formule exacte.

b) *Elévation de la température.*

Le chauffage est fait à feu direct afin d'obtenir l'ébullition de l'anhydride acétique — 138°.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ca à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 138°.

Temps : 4 heures.

Dans cette expérience j'ai ajouté l'acétate de calcium à 2 H_2O finement pulvérisé et tamisé, en cinq fois avec 1/4 d'heure entre chaque addition dans l'anhydride acétique bouillant.

c) *Variations des proportions.*

J'ai fait deux expériences, à la même température et pendant le même temps, avec des proportions différentes telles que :

1°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ca à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

2°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ca à 2 H_2O

— 5 molécules d'anhydride acétique.

J'ai essayé de réduire les proportions jusqu'à celles de la réaction, mais le chauffage dure trop longtemps et la pâte devient sèche à cause du départ d'anhydride acétique par le tube ascendant.

J'ai pu également obtenir l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H à la température du laboratoire : 14°.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ca à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 14°.

Temps : 48 heures.

Conduite de la réaction.

J'observe toujours les mêmes apparences, après avoir cassé la croûte très dure, qui se forme après 3 heures environ de chauffage, et agité vigoureusement, le volume du solide augmente considérablement, et j'obtiens alors l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H ; si je laisse continuer la réaction, une nouvelle attaque commence. Après avoir été séché à la presse j'analyse cet acétate qui a l'apparence de poudre blanche, cristallisée en cubes plats.

Analyse de l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H.

	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	18,3 %	54,1 %	27,6 %
trouvé : moyenne de 7 analyses sont les extrêmes diffèrent de 2,4 % :			
	18,2 %	53,8 %	27,7 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H en solution dans l'eau froide se transforme en acétate de calcium à 2 H_2O, la solution est saturée quand elle contient environ 0,335 mol./litre, soit un poids de 73 gr. d'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H qui a été ajouté ; après une évaporation à l'étuve à 50° la soultion laisse déposer l'acétate de calcium à 2 H_2O.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	20,6 %	60,8 %	18,6 %
trouvé	20,5 %	60,95 %	18,55 %

b) *Humidité.*

Après être resté pendant 20 jours dans une atmosphère saturée d'humidité, l'acétate de calcium est à nouveau analysé, la molécule d'acide acétique s'est détachée, et elle est remplacée par les deux molécules d'eau de l'acétate de calcium hydraté : $(CH_3CO_2)_2$ Ca, 2 H_2O.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	20,6 %	60,8 %	18,6 %
trouvé	20,65 %	60,9 %	18,45 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Si la solution fraîche est additionnée d'un excès d'alcool, un volume de solution pour cinq volumes d'alcool, l'évaporation laisse déposer l'acétate de calcium anhydre cristallisé en baguettes, l'alcool a donc eu pour action d'empêcher la fixation d'eau sur l'acétate de calcium après le départ de CH_3CO_2H.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,6 %	74 %

d) *Dans l'alcool.*

Je mets en solution dans un tube à essai environ 1 gr. d'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H dans un grand excès d'alcool absolu ; au bout de 24 heures il y a trois couches superposées dans le tube.

1°) *Dépôt :*

dont le volume est plus faible que le volume d'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H qui a été mis en solution, analysé après avoir été séché, il correspond à la formule de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H : $(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	21,3 %	62,3 %	16,4 %
trouvé	21,2 %	62,5 %	16,1 %

2°) *couche gélatineuse :*

cette couche est égale aux 2/3 du tube, après être séchée dans le vide en présence d'acide sulfurique, c'est une poudre blanche qui a pour formule : $(CH_3CO_2)_2$ Ca.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,2 %	74,6 %

3°) *Solution limpide :*

Après évaporation à 50° dans l'étuve, il se dépose l'acétate de calcium anhydre $(CH_3CO_2)_2$ Ca ; la solution est saturée avec 0,025 mol./litre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,1 %	75,1 %

e) *Dans l'éther.*

Au contact de l'éther, l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H perd la molécule d'acide acétique incluse et ensuite se dissout dans l'éther jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0,0183 mol./litre. Le résidu de la solution évaporée et le dépôt sont analysés.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,23 %	75,1 %
	25,6 %	74,6 %

f) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H se dissout dans l'acide acétique cristallisable sans subir aucune transformation, le dépôt et le résidu de la solution sont constitués par le même corps ; l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	18,3 %	54,1 %	27,6 %
trouvé	18,1 %	53,4 %	28,1 %
	18,4 %	54,3 %	27,5 %

La solution saturée contient 0,018 mol./litre.

C — Acétate à 3/2 molécules d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H.

Pour passer de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H à l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H, j'augmente la durée de la réaction qui sera encore prolongée pour obtenir une nouvelle addition de 1/2 CH_3CO_2H et atteindre l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H.

Le dispositif de l'expérience est toujours le même, le chauffage ayant lieu toujours au bain-marie bouillant, dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 80°.
Temps : 8 heures.

D'autres expériences, durant plus longtemps telles que 10 h. et 12 h., ne donnent pas d'autre acétate.

L'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H peut s'obtenir à la température du laboratoire (14°), la réaction doit durer 4 jours pour être complètement terminée.

Préparation dans le vide.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate Ca à 2 H_2O	10 gr.
10 molécules d'anhydride acétique	50 cc.

Température : 20°.
Temps : 12 heures.

Cette dernière réaction se produit dans une fiole dans laquelle on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau ; le chauffage n'est pas continu, il suffit de maintenir la température constante.

Dans tous ces essais, je recueille le même acétate, qui après avoir été séché à la presse, sauf dans le cas du vide, est analysé. C'est une poudre blanche cristallisée en parallépipèdes.

$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse de l'acétate de Ca à 3/2 CH_3CO_2H.

	Ca	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	16,1 %	47,5 %	36,4 %
trouvé : moyenne de 5 analyses dont les extrêmes diffèrent de 2,5 % :			
	15,9 %	47,1 %	36,8 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H se comporte comme les autres acétates acides de calcium dans l'eau, la molécule est rompue et l'acétate de calcium fixe 2 H_2O pour donner l'acétate de calcium hydraté que je retrouve dans le dépôt et dans la solution.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	20,6 %	60,8 %	18,6 %
trouvé	20,7 %	60,9 %	18,4 %
	20,4 %	60,7 %	18,9 %

Dans l'eau froide la solution est saturée quand elle contient 0,545 mol./litre.

b) *Humidité.*

Après être resté 20 jours sous une cloche en atmosphère saturée d'humidité, l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H se transforme en acétate de calcium à 2 H_2O.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	20,6 %	60,8 %	18,6 %
trouvé	20,55 %	60,7 %	18,75 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

L'addition d'un excès d'alcool à la solution saturée et fraîche permet de recueillir après évaporation l'acétate de calcium anhydre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2—
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,2 %	74,5 %

d) *Dans l'alcool absolu.*

J'emploie pour étudier la solubilité de l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H dans l'alcool absolu, le même dispositif qu'avec les deux acétates précédents : environ 1 gr. d'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H dans un tube à essai d'alcool absolu ; au bout de 24 heures je peux encore distinguer trois couches différentes, mais de volumes très inégaux.

1°) *Dépôt :*

dont l'analyse après séchage conduit à la formule de $(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	18,3 %	54,1 %	27,6 %
trouvé	18,4 %	54,3 %	27,8 %

2°) *Gelée :*

La partie gélifiée occupe presque la totalité du tube, elle est constituée par l'acétate de calcium anhydre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,1 %	74,8 %

3°) *Solution limpide :*

Cette couche est constituée par quelques gouttes seulement de solution d'alcool saturée en acétate de calcium anhydre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,35 %	74,9 %

La solution saturée contient 0,004 mol./litre.

e) *Dans l'éther.*

En solution pendant 15 jours dans l'éther l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H se transforme en acétate de calcium anhydre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,4 %	74,4 %

La solution surnageante est limpide, elle est saturée avec environ 0,064 mol./litre, soit après addition d'un poids de 15,9 gr. par litre d'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H.

f) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H en solution dans l'acide acétique cristallisable perd 1/2 molécule d'acide acétique en se transformant en acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H.

La solution saturée contient 0,0161 mol./litre.

Analyse :	Ca	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	18,3 %	54,1 %	27,6 %
trouvé dépôt	18,2 %	53,7 %	28 %
solution	18,15 %	53,6 %	27,9 %

Comparaisons entre les différents acétates à molécules d'acide acétique.

Les acétates à molécules d'acide acétique se forment par action de l'anhydride acétique sur l'acétate dihydraté de calcium. De même en faisant agir l'anhydride acétique sur la chaux éteinte je retrouve successivement toute la série, en quatre temps et d'abord la formation de $(CH_3CO_2)_2$ Ca.

La fixation de l'acide acétique se fait en trois temps, par additions successives de 1/2 molécule d'acide acétique, facilitées surtout par l'augmentation de la durée de la réactions ; cependant il semble que la forme la plus stable soit l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H, en effet lorsque je mets les acétates à 1/2 et à 3/2 en solution dans l'acide acétique, il reste dans les deux cas un dépôt d'acétate à 1 CH_3CO_2H ; et l'acide acétique cristallisable n'a aucune action sur l'acétate à 1 CH_3CO_2H lorsqu'on le met en solution.

En solution dans l'éther et dons l'eau les trois acétates se comportent de la même façon.

Action de l'alcool absolu sur les acétates acides de calcium.

Dans l'alcool, le dépôt recueilli est constitué par de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H pour les acétates à 1/2 et à 1 CH_3CO_2H, et par de l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H, pour l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H.

Dans les trois cas il se forme une couche gélifiée constituée par l'acétate de calcium anhydre, mais dont le volume varie suivant le nombre de molécules d'acide acétique qui ont été libérées à partir des acétates acides, il augmente proportionnellement avec le nombre de molécules d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ca,
1/2 CH_3CO_2H

$(CH_3CO_2)_2$ Ca,
1 CH_3CO_2H
acidité

$(CH_3CO_2)_2$ Ca,
CH_3CO_2H

Dans le tube *A* il y a une quantité — *a* — d'acide acétique libéré et qui provient de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H qui se transforme en acétate de calcium gélifié.

Dans le tube *B* c'est une quantité — *b* — qui est libérée provenant :

1°) du passage de la totalité de l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H en acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H,

2°) du passage d'une partie de l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H à l'acétate de calcium anhydre qui forme la couche gélifiée.

Dans le fube *C* la quantité d'acide acétique lbérée est — *c* —, qui est due :

1°) au passage de la totalité de l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H à l'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H,

2°) au passage d'une quantité égale à la quantité de l'acétate de calcium gélifié, d'acétate de calcium à 1 CH_3CO_2H à l'acétates de calcium anhydre.

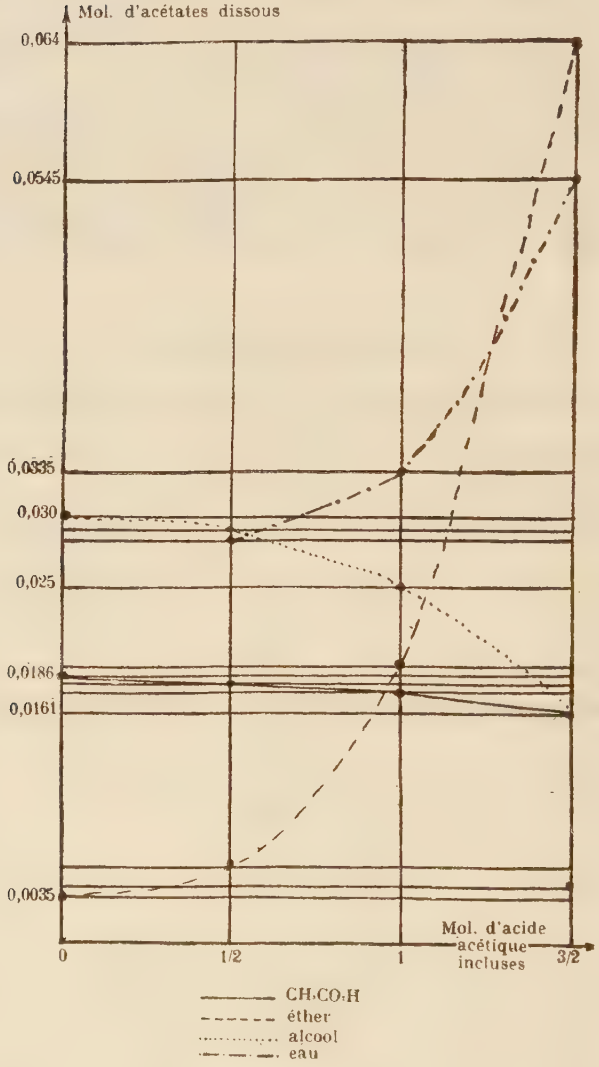
Ces trois quatités sont croissantes : $a > b > c$, par conséquent la gélification est facilitée par une légère augmentation d'acidité.

Les solubilités de ces trois acétates de calcium à molécules d'acide acétique dans l'eau. l'acide acétique, l'éther, l'alcool, varient également avec le nombre de molécules d'acide acétique incluses dans les acétates, ce qui permet de construire des courbes.

ACETATES DE CALCIUM

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 2 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, CH_3CO_2H, 1/2 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ca

Acétates de calcium à molécules d'acide acétique dans quelques solvants.



CHAPITRE V

ACÉTATES DE BARYUM

La bibliographie du baryum n'indique l'existence que de deux acétates : l'acétate hydraté qui cristallise en prismes aplatis avec 1 H_2O, $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 H_2O ; (13) et l'acétate à 1 molécule d'acide acétique et hydraté signalé par Frémy (14), 7 HO $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H ; $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H, 9 HO ; $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H, 8 HO.

En appliquant exactement les mêmes méthodes de préparation que pour les acétates de calcium j'ai pu montrer l'existence des acétates suivants, non encore signalés jusqu'à présent :

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1/2 CH_3CO_2 H,
$CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H,
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H.

A — Acétate à 1/2 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1/2 CH_3CO_2H.

Cet acétate a été préparé par action de l'anhydride acétique sur l'acétate de baryum à 1 H_2O dans trois séries d'expériences différentes.

a) *Variations de la durée de l'expérience.*

Proportions :

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

Température : 80° chauffage au bain-marie bouillant.

Temps :

— une première expérience dure 1 heure,
— une deuxième expérience dure 3 heures.

b) *Variations de proportions.*

Température : 80° au bains-marie bouillant.
Temps : 1 heure.

J'ai diminué progressivement les proportions d'anhydride acétique par rapport aux proportions d'acétate de baryum à 1 H_2O afin de connaître la quantité minimum d'anhydride acétique permettant la réaction.

(1)

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O	10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique	35 cc.

(2)

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O	5 gr.
— 5 molécules d'anhydride acétique	9 cc.

(3)

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O	5 gr.
— 1 molécule d'anhydride acétique	2 cc.

Dans toutes ces expériences j'ai obtenu de bons résultats mais ce sont les proportions de la dernière expérience qui correspondent exactement aux proportions de la réaction :

$$(CH_3CO_2)_2\,Ba,\,1\,H_2O + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O \rightarrow (CH_3CO_2)_2\,Ba,\,1/2\,CH_3CO_2H + 3/2\,CH_3CO_2H.$$

c) *Autre température.*

Comme l'acétate de calcium à 1/2 CH_3CO_2H, j'ai pu obtenir l'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H à la température du laboratoire (14°).

Les proportions étant :

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

Temps : 24 heures.

A partir de tous ces essais j'ai toujours obtenu le même corps, et, après décantation et séchage il reste un poudre blanche, cristallisée en très petites aiguilles :

Les conditions les meilleures pour préparer l'acétate de Baryum à 1/2 CH_3CO_2H sont telles que :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Température : 80°.
Temps : 2 heures.

Le baryum, dans tous les dosages est pesé saus forme de sulfate de baryum.

Les analyses donnent les résultats suivants :

Analyse de l'acétate de Ba à 1/2 CH_3CO_2H :

	Ba	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	48,07 %	41,4 %	10,53 %
trouvé : moyenne de 3 analyses dont les extrêmes diffèrent 0,5 % :	48 %	41,3 %	10,4 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de Baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

Dans l'eau ou à l'humidité durant 15 jours, l'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H se transforme en acétate de baryum à 1 H_2O.

La solution est saturée en acétate de baryum à 1 H_2O, quand elle contient 1,321 mol./litre.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	50,2 %	43,2 %	6,6 %
trouvé	50 %	43,6 %	6,4 %
	50,4 %	43,5 %	6,1 %

L'addition d'un excès d'alcool à la solution saturée fraîche n'entraîne pas la formation d'un autre acétate ; après évaporation je recueille l'acétate de Baryum à 1 H_2O.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	50,2 %	43,2 %	6,6 %
trouvé	49,9 %	43,1 %	7 %

b) *Dans l'alcool.*

Après être resté 15 jours au contact de l'alcool absolu, le dépôt est analysé de même que le résidu de la solution évaporée, les pourcentages obtenus correspondent à la formule de l'acétate de baryum anhydre qui est cristallisé en lamelles quadrangulaires.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé dépôt	53,4 %	46,4 %
solution	53,5 %	46,7 %

La solution saturée contient 0,006 mol./litre, soit 1,71 gr. au litre d'acétate de Baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

c) *Dans l'éther.*

L'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H se transforme, en acétate de baryum anhydre qui est complètement insoluble dans l'éther.

L'analyse du dépôt donne comme résultats :

	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé	53,8 %	46,5 %
	53,5 %	46,6 %

d) *Dans l'acide acétique.*

Au contact de l'acide acétique cristallisable, l'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H additionne 1/2 molécule d'acide acétique pour donner naissance à l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H. L'analyse indique la présence de ce corps à la fois dans la solution et dans le dépôt.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	43,5 %	37,5 %	19 %
trouvé dépôt	43,6 %	37,5 %	19,1 %
solution	43,3 %	37,3 %	18,8 %

La solution est saturée quand elle contient 0,81 mol./litre, soit un poids de 230,8 gr. au litre d'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

B — Acétate a 1 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, CH_3CO_2H.

L'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H n'a pas encore été signalé ; je l'ai trouvé en reprenant les mêmes conditions que dans la préparation de l'acétate de baryum à 1/2 CH_3CO_2H, mais en variant la durée de l'expérience et la température.

a) *Augmentation de la durée de l'expérience.*

Les proportions et la température restant constantes j'augmente progressivement la durée de la réaction.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

Température : 80° au bain-marie bouillant.

Temps :

— la première réaction dure 5 heurs.
— la deuxième réaction dure 6 heures ;
— la troisième réaction dure 7 heures.

C'est seulement dans la deuxième réaction, celle qui dure 6 heures que j'ai obtenu l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H pur.

b) *Elévation de la température.*

J'ai retrouvé ce même acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H en chauffant directement le ballon afin d'obtenir l'ébullition de l'anhydride acétique 138°.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O
— 10 molécules d'anhydride acétique

Température : 138°.
Temps : 4 heures.

Dans cet essai, l'acétate de baryum à 1 H_2O finement pulvérisé et tamisé est ajouté en cinq fois dans l'anhydride acétique bouillant.

c) *Variations des proportions.*

J'ai fait deux expériences en réduisant les proportions d'anhydride acétique afin d'essayer d'atteindre juste la quantité nécessaire à la rédaction, ce que je n'ai pas pu obtenir, le chauffage durant trop longtemps l'anhydride acétique s'échappe avant d'agir sur l'acétate de baryum.

Les proportions qui ont été utilisées et qui donnent de bons résultats sont :

1°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

2°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Après avoir été séché à la presse j'analyse cet acétate :

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H

qui est une poudre blanche cristallisée en aiguilles :

Je l'ai retrouvé également en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acétate de baryum de 1 H_2O à la température du laboratoire et dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Ba, 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

Température : 14°.

Temps : 48 heures.

Analyse de l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H :

	Ba	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	43,5 %	37,4 %	19,1 %
trouvé : moyenne de 7 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,9 % :	43,4 %	37,9 %	18,9 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau — à l'humidité.*

Exposé pendant 15 jours à l'humidité ou en solution dans l'eau, l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H perd la molécule d'acide incluse et se transforme en acétate de baryum hydraté : $(CH_3CO_2)_2$ Ba, H_2O.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	50,2 %	43,2 %	6,6 %
trouvé dépôt	50,3 %	43,4 %	6,3 %
solution	50.4 %	43,1 %	6,5 %

La solution dans l'eau est saturée en acétate de baryum à 1 H_2O, en mettant 1,48 mol./litre, soit un poids d'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H de 466 gr. au litre.

b) *Dans l'alcool.*

L'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H se transforme en acétate de baryum anhydre.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé dépôt	53,8 %	46,5 %
solution	53,9 %	46,4 %

La solution saturée contient 0,0031 mol./litre soit un poids d'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H de 1 gr. environ par litre.

c) *Dans l'éther.*

De même que dans l'alcool, je recueille l'acétate de baryum anhydre en évaporant la solution et en analysant le dépôt.

Analyse	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé dépôt	53,5 %	46,2 %
solution	53,8 %	46,1 %

La solution saturée d'acétate anhydre dans l'éther contient 0,0031 mol./litre.

d) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H ne subit aucun changement dans l'acide acétique cristallisable ; l'analyse du dépôt comme du résidu conduit à cette même formule $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	43,5 %	37,4 %	19,1 %
trouvé dépôt	43,6 %	37,7 %	18,9 %
solution	43,3 %	37,3 %	19,2 %

Pour que la solution soit saturée, elle doit contenir 0,8095 mol./litre.

C — Acétate a 3/2 molécules d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H.

Pour préparer l'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H, j'ai repris les mêmes méthodes que j'ai employées pour l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H.

1°) *Chauffage au bain-marie bouillant.*

Proportions :

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

Température : 80°.
Temps : 8 heures.

2°) *Préparation dans le vide.*

Proportions :

— 1 molécule d'acétate Ba à 1 H_2O 10 gr.
— 10 molécules d'anhydride acétique 35 cc.

Température : 20°.
Temps : 12 heures.

Cette réaction a lieu dans une fiole dans laquelle on fait le vide avec une trompe à eau, je maintiens la température constante au moyen d'un chauffage léger.

Dans ces différents essais j'ai retrouvé le même acétate qui est une poudre blanche cristallisée en bâtonnets.

$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse de l'acétate de Ba à 3/2 CH_3CO_2H :

	Ba	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	39,7 %	34,2 %	26,1 %
trouvé : moyenne de 3 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,6 % :	39,6 %	34,1 %	26,2 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau — à l'humidité.*

A l'humidité et en solution dans l'eau, l'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H se transforme, comme l'acétate de calcium à 3/2 CH_3CO_2H, en acétate de baryum à 1 H_2O.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	50,2 %	43,2 %	6,6 %
trouvé dépôt	50,1 %	43,4 %	6,5 %
solution	50,15 %	43 %	6,85 %

L'addition d'alcool en excès à la solution saturée et fraîche d'acétate d baryum à 3/2 CH_3CO_2H dans l'eau, conduit à l'acétate de baryum anhydre après évaporation à 50°.

b) *Dans l'alcool absolu.*

L'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H est insoluble dans l'alcool, dans lequel il se transforme en acétate de baryum anhydre.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé	53,8 %	46,5 %

c) *Dans l'éther.*

Il y a transformation en acétate de baryum anhydre.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-
calculé	53,7 %	46,3 %
trouvé	53,85 %	46,2 %

L'acétate est très peu soluble, la solution est saturée quand elle contient 0,0062 mol./litre soit un poids d'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H de 2,1 gr. au litre.

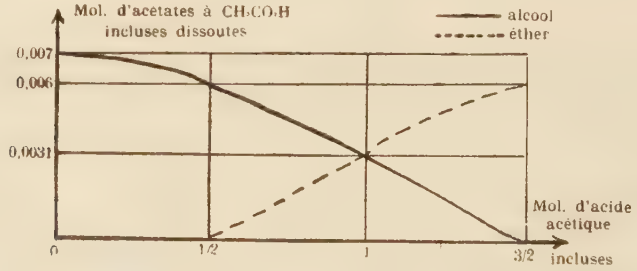
d) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de baryum à 3/2 CH_3CO_2H perd 1/2 molécule d'acide acétique et donne naissance à l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H qui se dissout jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0,79 mol./litre. Je recueille l'acétate de baryum à 1 CH_3CO_2H à la fois dans le résidu de la solution et dans le dépôt.

Analyse :	Ba	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	43,5 %	37,4 %	19,1 %
trouvé dépôt	43,6 %	37,5 %	18,8 %
solution	43,45 %	37,4 %	19,3 %

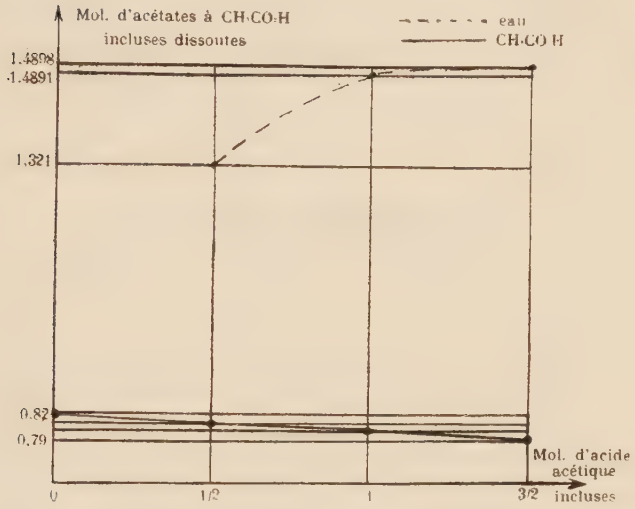
Dans l'alcool les acétates acides de baryum se transforment en acétates anhydres, mais sans les phénomènes de gélification particuliers aux acétates acides de calcium.

Les solubilités des trois acétates de baryum à molécules d'acide acétique dans l'eau, l'acide acétique, l'éther, l'alcool varient avec le nombre de molécules d'acide acétique incluses, ce qui permet de construire des courbes :



Dans l'alcool, dans l'éther.

ACETATES ACIDES DE BARYUM



Dans l'eau, dans l'acide acétique.

ACETATES DE BARYUM

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H, 7 HO	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H, 6 HO	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H, 9 HO	—	$(CH_3CO_2)_2$ Ba

CHAPITRE VI

ACETATES DE CADMIUM (32)

De même que pour le calcium et le baryum l'étude des acétates acides de Cd et de Zn a été faite parallèlement.

Jusqu'à ce jour dans tous les travaux consultés on signale :

1°) L'acétate de cadmium anhydre (15) $(CH_3CO_2)_2$ Cd obtenu par chauffage de $(NO_3)_2$ Cd, 4 H_2O avec l'acide acétique.

2°) Deux acétates de cadmium hydraté (16) $(CH_3CO_2)_2$ Cd, 3 H_2O qui perd son eau de cristallisation à 130°.

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 2 H_2O qui existe en équilibre stable avec des solutions saturées dans lesquelles le rapport en poids de l'acide acétique à l'eau est inférieur à 1,57.

Quand ce rapport est compris entre 1,57 et 22,6 la phase solide est :

3°) Un acétate acide et hydraté (17) :

3 $(CH_3CO_2)_2$ Cd, 4 CH_3CO_2H, 4 H_2O.

Les combinaisons de l'acide acétique et du cadmium par l'intermédiaire de l'anhydride acétique conduisent aux acétates suivants, non signalés jusqu'à maintenant :

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 H_2O.

Dosage du Cadmium.

Le cadmium est précipité à l'état de carbonate, puis il est pesé après calcination sous forme d'oxyde de cadmium.

A — Acétates a 1/2 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H.

J'ai repris avec le cadmium, les mêmes méthodes de préparations que pour les acétates des métaux précédemment étudiés.

Réactions à 80° (bain-marie bouillant).

A la température de 80° je réalise deux séries d'expériences, l'une à proportions constantes et l'autre à temps de chauffage constant.

1°) *Proportions constantes.*

1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

Dans ces conditions, cinq expériences ont été faites qui ont duré respectivement :

1 h. ; 2 h. ; 4 h. ; 6 h. ; 8 h.

Dans le cas du cadmium, un chauffage durant 1 heure n'est pas suffisant l'examen microscopique révèle un mélange de cristaux parmi lesquels on reconnaît des cristaux d'acétate de cadmium hydraté.

L'analyse confirme ce mélange. Mais à partir de 2 heures de chauffage jusqu'à 8 heures le temps n'intervient plus et je recueille l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H pur.

2°) *Durée constante de chauffage.*

Pour l'acétate de cadmium, la durée sera de 2 heures. Dans les expériences précédentes j'ai fait réagir un grand excès d'anhydride acétique, dans ce qui suit je diminue cet excès jusqu'à obtenir les proportions limites.

Les proportions successivement employées sont les suivantes : Acétate de cadmium :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
5 molécules d'anhydride acétique.

1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Ces différentes proportions n'ont changé ni la vitesse de la réaction ni les corps qui en résultent.

Cependant de ces différents essais, je peux déduire les conditions les meilleures pour préparer à 80° les acétates de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Temps : 2 heures.

Réaction à 138° :

Dans toutes les réactions à 138° les acétates hydratés sont ajoutés dans l'anhydride acétique bouillant ; un plus ou moins grand excès n'apportant aucun changement et je me suis limitée à un seul groupe de proportions en faisant varier les durées de chauffage.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Temps : 1 heure, 2 heures, 4 heures, 6 heures.

L'acétate de cadmium à 3 H_2O est totalement transformé au bout d'une heure de chauffage à 138°, il ne subit aucun changement si la durée de la réaction est prolongée jusqu'à 2 heures ; mais dans la troisième expérience, qui dure 4 heures, les prélèvements indiquent, entre 3 et 4 heures, une autre transformation par la présence de plusieurs sortes de cristaux, de plus l'analyse montre aussi qu'il y a des mélanges.

Par conséquent l'élévation de température n'agit que sur la vitesse de la réaction, qui est encore plus rapide si l'on fait intervenir le vide même avec une température beaucoup plus basse.

Réaction à 50° sous vide.

Le dispositif employé est une fiole, munie d'une tubulure latérale que l'on branche sur la trompe à eau, elle est fermée par un bouchon en caoutchouc dans lequel on introduit un thermomètre ; le chauffage est fait à feu direct.

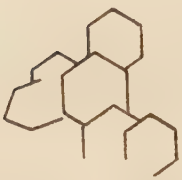
Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Pour prépararer l'acétate d cadmium à 1/2 CH_3CO_2H j'arrête le chauffage au bout de 1/2 heure et après avoir cassé le vide je décante et je sèche le solide blanc recueilli parce que si je prolongeais le chauffage et le vide jusqu'au séchage complet, je recueillerai un autre acétate de cadmium acide (voir ci-après), l'acétate à 1 CH_3CO_2H.

Que ce soit à 80° ou à 138°, les changements d'apparences au cours de la transformation de l'acétate de cadmium à 3 H_2O en acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H sont les mêmes : une croûte apparaît après agitation il y a prise en pâte qui augmente brusquement de volume pour diminuer peu après, ensuite il n'y a plus aucun changement apparent, mais cependant la réaction continue, car je la suis au microscope, en prenant des prises d'essai environ tous les quarts d'heure. Au début il n'existe que les cristaux d'acétate de cadmium à 3 H_2O puis petit à petit apparition de cristaux en lamelles hexagonales, au bout de 1 heure 1/2, je ne trouve plus que des cristaux d'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H.

Après avoir été séché à la presse, le corps se présente sous l'aspect de petites paillettes blanches et très brillantes.



Analyse de l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H :

	Cd	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	43 %	45,3 %	11,7 %
trouvé : moyenne de 9 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,9 % :	43,1 %	45,2 %	11,9 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

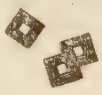
Les cristaux d'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H sont plus denses que l'eau, dans laquelle ils ne se dissolvent pas immédiatement, ils se transforment en acétate de cadmium à 3 H_2O que l'on recueille par évaporation de la solution.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	39,4 %	40,8 %	19,8 %
trouvé	39,3 %	41 %	19,7 %

b) *Humidité.*

J'ai laissé un poids d'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H en atmosphère saturée d'humidité, à la température du laboratoire pendant 10 jours, au bout de ce temps l'acétate est transformé en un liquide qui n'augmente plus de poids et que je laisse cristalliser dans l'atmosphère du laboratoire.

Examen microscopique :



ces cristaux se groupent en trémies visibles à l'œil nu, ils ont pour formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 3/2 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	43,6 %	45,9 %	10,5 %
trouvé	43,1 %	46,2 %	10,7 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Après avoir préparé une solution concentrée de l'acétate de cadmium à 1/2 molécule d'acide acétique dans l'eau, j'ajoute un

excès d'alcool à 95° et je laisse évaporer à l'étuve à 50° ; j'obtiens alors, des cristaux transparents incolores ayant la forme quadrangulaire, observés au microscope ils se présente sous la forme de rectangles.

ces cristaux répondent à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H, 5/2 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	36,7 %	38,7 %	9,8 %	14,8 %
trouvé	36,4 %	38,3 %	9,4 %	15,9 %

d) *Dans l'alcool.*

En contact avec l'alcool absolu pendant 15 jours l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H perd la 1/2 molécule d'acide acétique incluse en donnant naissance à l'acétate de cadmium anhydre qui est insoluble dans l'alcool.

Le dépôt est analysé, il répond à la formule de : $(CH_3CO_2)_2$ Cd.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—
calculé	48,7 %	51,3 %
trouvé	48,6 %	51,5 %

e) *Dans l'éther.*

L'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H se comporte de la même façon dans l'éther que dans l'alcool, je recueille dans le dépôt l'acétate anhydre qui est insoluble également dans l'éther qui contient les traces d'acide acétique.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—
calculé	48,7 %	51,3 %
trouvé	48,75 %	51,2 %

f) *Dans l'acide acétique.*

C'est une réaction d'addition, qui se produit entre l'acide acétique cristallisable et l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H, dont le résultat est l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	38,6 %	40,7 %	20,7 %
trouvé	38,8 %	40,9 %	20,4 %

La solution saturée d'acide acétique contient environ 0,48 mol./litre d'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H ce qui a nécessité une addition de 126 gr. litre d'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H.

B — Acétate à 1 CH_3CO_2H,

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H.

Dans une première expérience je mets un grand excès d'anhydride acétique.

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

Je chauffe toujours de la même façon au bain-marie bouillant (80° dans le ballon), mais le chauffage dur plus longtemps que dans les expériences précédentes, c'est-à-dire pendant 10 heures.

Une seconde expérience est faite dans les mêmes conditions, mais avec les proportions :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Je recommence une troisième fois l'expérience, en mettant les mêmes proportions de 3 à 1, mais en laissant dans un erlenmeyer bien bouché à la température du laboratoire pendant 15 jours.

Dans ces trois expériences j'obtiens toujours le même corps qui est différent de l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H. Cette réaction utilise les mêmes proportions que la réaction précédente, elle ne dépend pas de la température, puisque je l'obtiens à 80° et à 13°, elle ne dépend donc que du temps.

Il se forme dans un premier temps l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H puis il y a une nouvelle addition de 1/2 CH_3CO_2H.

A 80°, la réaction se produit en 10 heures ;
A 13°, en 15 jours.

J'ai également suivi cette réaction au microscope et j'ai observé successivement :

1°) cristaux d'acétate à 3 H_2O.
2°) cristaux d'acétate à 1/2 CH_3CO_2H.
3°) cristaux d'acétate à 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	38,6 %	40,6 %	21,8 %
trouvé : moyenne de 3 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,4 % :	38,5 %	40,5 %	21,8 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de calmium à 1 CH_3CO_2H se transforme en acétate à 3 H_2O qui se dissout dans l'eau froide, mais la solubilité dans l'eau froide est un peu plus grande que celle de l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H. La saturation est obtenue par une addition d'un poids de 455 gr. litre d'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H ce qui correspond à 1,56 mol./litre d'acétate de cadmium à 3 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	39,4 %	41,5 %	19,1 %
trouvé	39,3 %	41,7 %	19 %

b) *Action de l'humidité.*

Etant exposé à l'air humide sous une cloche pendant 15 jours l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H se transforme en un liquide qui cristallise ensuite en acétate hydraté qui est le même que celui que l'on recueille à partir de l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H : l'acétate de cadmium à 3/2 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	43,6 %	45,9 %	10,5 %
trouvé	43,4 %	46 %	10,6 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Je prépare une solution concentrée de l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H dans l'eau, puis après addition d'un excès d'alcool à 95°, je laisse évaporer à l'étuve à 30°, j'obtiens ainsi de petits cristaux transparents :

dont l'analyse conduit à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, CH_3CO_2H, 3 H_2O.

Il s'est produit le même phénomène que dans le cas de l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H, fixation d'eau sur le corps sans perte d'acide acétique.

Analyse :	H_2O	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	32,5 %	34,3 %	17,4 %	15,8 %
trouvé	31,9 %	33,5 %	17,5 %	17,1 %

d) *Dans l'alcool et l'éther.*

Des poids connus d'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H sont mis en présence d'alcool et d'éther en excès ; au bout de 15 jours, les deux dépôts, après avoir été séchés, sont pesés et analysés. Les formules obtenues sont celle de l'acétate de cadmium anhydre.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	
calculé	48,7 %	51,3 %	
trouvé	48,65 %	51,2 %	dans l'alcool
	48,8 %	51,1 %	dans l'éther

Les pesées avant et après l'action de l'alcool et de l'éther indiquent une diminution de poids correspondant sensiblement au poids de l'acide acétique inclus.

	Poids avant	Poids après	Diminution	Poids acide acétique inclus
	grs	grs	grs	grs
alcool	1,021	0,818	0,213	0,212
éther	1,245	0,984	0,261	0,258

Les solutions d'alcool et d'éther contenant l'acide acétique libéré sont évaporées, elles ne laissent aucune trace de dépôt, même en présence d'acide acétique l'acétate de cadmium anhydre est insoluble dans l'alcool et l'éther.

e) *Dans l'acide acétique.*

En solution dans l'acide acétique cristallisable l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H ne subit aucun changement.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	38,6 %	40,6 %	21,8 %
trouvé	38,7 %	40,7 %	21,9 %

La solution est saturée avec l'addition d'un poids de 58 gr. litre d'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H, elle contient donc 0,2 mol./litre.

C — Acétate de Cadmium à 1 H_2O

$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 H_2O

Après avoir fait agir l'anhydride acétique sur l'acétate de cadmium à 3 H_2O, j'ai essayé sur l'hydroxyde de cadmium.

J'emploie le même appareil ; l'hydroxyde de cadmium a été obtenu par précipitation, c'est une poudre blanche dont la formule est vérifiée par l'analyse.

Les conditions de cette réaction sont les suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'hydroxyde de cadmium.
— 1 molécule d'anhydride acétique.

Température : 55° dans le ballon.
Temps : 3 heures.

$$Cd(OH)_2 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O \rightarrow (CH_3CO_2)_2\,Cd,\ H_2O.$$

La réaction s'est produite sans effervescence, le ballon est agité tous les quarts d'heure. Après refroidissement il reste au fond un corps blanc qui s'est déposé, dont l'examen microscopique révèle des cristaux en lamelles, en forme d'hexagones irréguliers.

A = 107° 54'
B = 125° 30'
C = 123° 48'
D = 108°
E = 128° 12'
F = 124°

Un liquide faiblement coloré en jaune surnage, il ne contient du cadmium qu'à l'état de traces, il y a sans doute une légère formation de sulfure causée par la présence de H_2S dans l'atmosphère du laboratoire, ce sulfure étant à l'état colloïdal l'examen microscopique ne révèle rien.

L'analyse du solide conduit à la formule de :

$$(CH_3CO_2)_2\,Cd,\ H_2O.$$

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	45,2 %	47,5 %	7,3 %
trouvé	44,8 %	47,1 %	8,1 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de cadmium à 1 H_2O.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de cadmium à 1 H_2O se transforme en acétate de cadmium à 3 H_2O qui se dissout jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la solution contienne 1,06 mol./litre.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	39,4 %	41,5 %	19,1 %
trouvé	39,3 %	41,7 %	19 %

b) *Humidité.*

Un poids connu d'acétate de cadmium monohydraté est mis sous cloche dans une atmosphère saturée d'humidité à la température du laboratoire. Au bout d'un mois, l'acétate de cadmium a additionné deux molécules d'eau en donnant l'acétate de cadmium à 3 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	39,4 %	41,5 %	19,1 %
trouvé	39,2 %	41,1 %	19,7 %

c) *Action de l'alcool sur la solution.*

La solution saturée traitée par un grand excès d'alcool puis évaporée laisse déposer des cristaux d'acétate de cadmium à 1,5 H_2O.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	43,6 %	45,9 %	10,5 %
trouvé	43,5 %	46 %	10,5 %

d) *Dans l'alcool — l'éther — l'acide acétique.*

L'acétate de calmium à 1 H_2O est un corps instable qui additionne facilement d'autres molécules d'eau pour atteindre les acétates à 3/2 et à 3 H_2O, mais il peut perdre également cette molécule d'eau en présence de corps jouant le rôle de déshydratants, tels que l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; en effet, étant resté environ 15 jours au contact de ces différents liquides le dépôt que l'on recueille est l'acétate de cadmium anhydre qui est insoluble dans l'alcool et l'éther ; dans l'acide acétique la saturation est obtenue pour une addition de 0,33 mol./litre d'acétate de cadmium à 1 H_2O. Il est à remarquer que l'action de l'acide acétique sur un acétate monohydraté s'arrête avant d'atteindre un acétate acide tandis qu'avec l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H il se produit une réaction d'addition.

Analyse :	Cd	CH_3CO_2-	
calculé	48,7 %	51,3 %	
trouvé	48,8 %	51,1 %	dans l'alcool
	48,65 %	51,5 %	dans l'éther
	48,5 %	51,2 %	dans CH_3CO_2H

ACETATES DE CADMIUM

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 3 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 2 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Cd	$(CH_3CO_2)_2$ Cd	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 H_2O
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 4 CH_3CO_2H, 4 H_2O	—	—

CHAPITRE VII

ACÉTATES DE ZINC (33)

Dans la bibliographie du zinc, on signale l'existence des deux acétates suivants :

1°) L'acétate de zinc hydraté $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 2 H_2O (18) qui se transforme par sublimation sous pression réduite en acétate de zinc anhydre.

2°) L'acétate de zinc basique correspondant à la formule de $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/3 Zn O (19).

Sous l'action de l'anhydride acétique je n'ai pu obtenir, avec l'acétate de zinc à 2 H_2O, qu'un seul acétate de zinc à molécule d'acétique : $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H.

Dosage du zinc.

L'acétate de zinc est transformé en phosphate par addition de phosphate diammoniaque, après séchage et calcination, il est pesé à l'état de $P_2O_7Zn_2$.

A — Acétate a 1/2 molécule d'acide acétique.

$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H.

Si l'on garde exactement les mêmes conditions pour préparer l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H que pour préparer l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H, on n'obtient pas une réaction complètement terminée, l'acétate recueilli est un mélange entre l'acétate de zinc à 2 H_2O et l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H, ce qui est vérifié par l'examen microscopique. Toutes les préparations doivent durer plus longtemps.

Réactions à 80° au bain-marie bouillant.

A cette température je fais varier successivement, le temps de chauffage et les proportions.

1°) *Proportions constantes.*

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

Cinq expériences ont été réalisées dans ces conditions, les chauffages durant :

1 h., 2 h., 4 h., 6 h., 8 h.

Pour le zinc, il faut chauffer au moins 6 heures pour obtenir l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H pur, un temps de chauffage supérieur n'apporte aucun changement.

2°) *Durée constante de chauffage.*

Dans tous ces essais, j'ai prolongé le chauffage pendant 6 heures ; les proportions employées ont été les suivantes :
Acétate de zinc :

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 15 molécules d'anhydride acétique.

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 10 molécules d'anhydride acétique.

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 2 molécules d'anhydride acétique.

Dans tous ces essais j'obtiens toujours le même acide dont les meilleures conditions de préparation, à cette température sont :

Proportions :
— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Temps : 6 heures.

Réactions à 138°.

C'est dans l'anhydride acétique bouillant que l'acétate de zinc à 2 H_2O est ajouté, après avoir été pulvérisé et tamisé, et dans les proportions suivantes :

Proportions :
— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Pour obtenir l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H pur il faut chauffer, l'anhydride acétique et l'acétate de zinc hydraté à l'ébullition, pendant au moins 4 heures, pour un temps inférieur la réaction n'est pas terminée, alors qu'un temps plus long n'apporte aucune modification.

Réaction à 50° *sous vide.*

De même que l'acétate de cadmium à 1/2 CH_3CO_2H, j'ai pu préparer l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H dans le vide et dans les conditions suivantes :

Proportions :
— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Température : 50°.

L'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H est recueilli après séchage complet dans la fiole sous l'action à la fois du chauffage et du vide au bout de 2 heures.

Dans toutes ces réactions les apparences sont sensiblement les mêmes.

Au début de la réaction entre l'acétate de zinc à 2 H_2O et l'anhydride acétique, l'acétate est en poudre déposée au fond du ballon, le liquide surnageant est limpide, après une 1/2 heure de chauffage environ à 80°, il y a prise en paquets qui se réunissent ensuite pour prendre un aspect pâteux qui peu à peu se modifie et finalement, c'est à nouveau une poudre qui se dépose dans le fond.

Aspect microscopique.

L'examen microscopique a toujours été fait de deux façons : à sec et en suspension dans une goutte du liquide surnageant. Dans tous les cas, j'ai trouvé la même forme de cristaux : des baguettes, alors que, l'acétate de zinc à 2 H_2O cristallise en lamelles nacrées.

Analyse de l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H :

	Zn	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	30,5 %	55,4 %	14,1 %
trouvé : moyenne de 9 analyses dont les extrêmes diffèrent de 1,1 % :	31 %	55,3 %	14,2 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de zinc à 1/ CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H est soluble dans l'eau froide et plus soluble ans l'eau chaude ; la solution évaporée dans l'étuve à 50° laisse déposer des cristaux d'acétate de zinc à 2 H_2O ; par conséquent, cet acétate acide au contact de l'eau subit une décomposition, perd la 1/2 molécule d'acide acétique qui est remplacée par deux molécules d'eau. La solution saturée contient 2 mol./litre d'acétate de zinc d'hydraté.

b) *Action de l'humidité.*

Quelques grammes d'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H finement pulvérisés sont exposés dans une atmosphère saturée d'humidité ; au bout de trois semaines j'en refais l'analyse et je retrouve alors l'acétate de zinc à 2 H_2O $(CH_3CO_2)_2$ Zn, $2H_2O$.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	29,7 %	53,9 %	16,4 %
trouvé	29,5 %	53,8 %	16,7 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Si à la solution fraîche et concentrée d'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H, j'ajoute un grand excès d'alcool à 95°, l'évaporation dans l'étuve à 50° laisse déposer des cristaux en aiguilles d'un acétate de zinc à la fois acide et hydraté correspondant à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	29,3 %	53,2 %	13,5 %	4,0 %
trouvé	29,4 %	53,3 %	13,7 %	3,6 %

d) *Dans l'alcool.*

En mettant en solution dans l'alcool absolu de l'acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H, on obtient tout d'abord un liquide très trouble, puis lentement la solution devient limpide et une poudre blanche tombe au fond du tube. Après 15 jours en tube à bouchon paraffiné, je recueille la poudre blanche que je fais sécher dans le vide, et jelaisse évaporer dans l'air, un peu de la solution surnageante. L'analyse de la poudre donne la formule de $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 C_2H_5OH. Les traces d'alcool sont dosées par la méthode de Nicloux au bichromate.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H	C_2H_5OH
calculé	27,5 %	50 %	12,7 %	9,8 %
trouvé	27,6 %	50,1 %	12,9 %	9,4 %

Cet acétate de zinc à 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 C_2H_5OH est très peu soluble dans l'alcool, la solution saturée contient 0,0487 mol./litre.

C'est un acétate très instable, exposé dans l'atmosphère du laboratoire il se transforme rapidement en acétate de zinc à 2 H_2O.

e) *Dans l'éther.*

La solution obtenue est tout d'abord légèrement trouble, puis peu à peu une poudre blanche se dépose au fond, et le liquide surnageant est parfaitement limpide ; la couche est beaucoup moins accentuée que dans les solutions alcooliques et de plus il disparaît plus rapidement. La solution reste en tube paraffiné pendant 15 jours, au bout de ce temps, je fais l'analyse du dépôt : la poudre blanche correspond à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/4 $C_4H_{10}O$.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	28,1 %	51 %	12,9 %	8 %
trouvé	28,05 %	50,95 %	12,8 %	7,9 %

Comme l'acétate obtenu dans l'alcool c'est un corps très instable, il se transforme en acétate de zinc à 2 H_2O étant exposé dans l'air du laboratoire.

La solution saturée contient 0,0064 mol./litre.

f) *Dans l'acide acétique.*

Après 15 jours en tube à bouchon paraffiné, la partie solide est séparée de la solution qui est restée limpide ; ce dépôt est séché dans le vide puis analysé, il correspond à la formule de l'acétate de zinc anhydre, par conséquent au contact de l'acide acétique la liaison très faible entre l'acétate de zinc et la 1/2 molécule d'acide acétique incluse se rompt il reste l'acétate anhydre qui se dissout dans l'acide acétique jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0,0139 mol./litre.

B — Acétate de zinc anhydre.

$(CH_3CO_2)_2$ Zn.

Peter et De Rochefontaine ont obtenu cet acétate de zinc anhydre en sublimant sous pression réduite l'acétate de zinc à 2 H_2O. Je l'ai retrouvé d deux façons différentes.

1°) *Avec les conditions suivantes :*

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Zn à 2 H_2O.
— 5 molécules d'anhydride acétique.

Température : 10° (dans le labo).
Temps : 27 jours.

L'acétate de zinc à 2 H_2O pulvérisé et tamisé est mis, avec un excès d'anhydride acétique, dans un erlenmeyer bien bouché, pendant 27 jours, en agitant fréquemment.

2°) *Dans les conditions suivantes :*

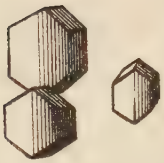
Proportions :

— 1 molécule d'hydroxyde de Zn.
— 6 molécules d'anhydride acétique.

Température : 138°.
Temps : 4 heures.

L'hydroxyde de zinc utilisé a été obtenu précipité par action de la potasse sur l'acétate de zinc à 2 H_2O, après lavage à l'eau il est séché à l'air et dans l'étuve à 160°, la formule $Zn(OH)_2$ est vérifiée par plusieurs analyses.

La totalité de l'hydroxyde est ajouté dans l'anhydride acétique bouillant, après une forte effervescence, d'abondantes fumées se dégagent, il se forme alors une pâte épaisse qui devient de plus en plus liquide et finalement, un solide blanc se dépose dans le fond du ballon. Après séchage à la presse on obtient une poudre blanche, dont l'examen microscopique des cristaux en prismes hexagonaux :



Analyse :	Zn	CH_3CO_2—
calculé	35,5 %	64,5 %
trouvé	35,3 %	64,8 %
	35.4 %	64,3 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de zinc anhydre.

a) ***Dans l'eau.***

L'acétate de zinc anhydre est très peu soluble dans l'eau froide un peu plus dans l'eau chaude, il y a une hydratation qui se produit et en laissant évaporer on recueille l'acétate de zinc à 2 H_2O.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	29,7 %	53,9 %	16,4 %
trouvé	29,55 %	53,8 %	16,65 %

La solution saturée contient 0,29 mol./litre.

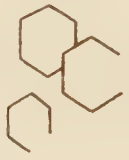
b) ***Humidité.***

Après être resté 15 jours en atmosphère saturée d'humidité, l'acétate de zinc anhydre s'est transformé en acétate de zinc à 2 H_2O.

Analyse :	Zn	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	29,7 %	53,9 %	16,4 %
trouvé	29,8 %	53,7 %	16,5 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Si la solution fraîche est traitée par un excès d'alcool, après l'évaporation dans l'étuve à 50° il se dépose des cristaux d'acétate zinc à 1 H_2O qui cristalise en lamelles hexagonales.



Analyse .	Zn	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	32,3 %	58,7 %	9 %
trouvé	32,1 %	58,6 %	9,3 %

d) *Dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.*

L'acétate de zinc anhydre se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique sans subir aucun changement. Les dépôts ainsi que les résidus des solutions évaporées sont analysés, on obtient les résultats suivants :

Analyse :	Zn	CH_3CO_2—
calculé	35,5 %	64,5 %
trouvé : moyenne de 6 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,5 % :	35,6 %	64,6 %

La solution saturée dans l'alcool contient 0,05 mol./litre.

La solution saturée dans l'éther contient 0,006 mol./litre.

La solution saturée dans CH_3CO_2H contient 0,0135 mol./litre.

L'analogie entre le zinc et le cadmium sous forme d'acétate est moins complète qu'entre le calcium et le baryum ; le zinc semble moins réactif que le cadmium et je n'ai pu trouver qu'un seul acétate commun aux deux, l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H.

J'ai essayé, comme dans le cas du magnésium, de faire agir une solution d'acétate de zinc dans l'eau sur l'oxyde de zinc, mais sans obtenir de résultat intéressant.

ACETATES DE ZINC

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 2 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/3 ZnO	—	—
$(CH_3CO_2)_2$ Zn	$(CH_3CO_2)_2$ Zn	—

CHAPITRE VIII

ACÉTATES DE CUIVRE (34)

Théoriquement le cuivre ++ est classé dans la colonne 1 de la classification Mendelrieff, mais, par les propriétés du cuivre bivalent, il se rapproche des métaux de la colonne II et c'est pour cela que son étude a été entreprise, en modifiant quelque peu les méthodes de préparations, en raison de la facilité que possèdent les sels de cuivre de s'hydrater au contact de l'air humide.

Parmi les sels cuivriques, on connaît : un acétate neutre à 1 H_2O, des acétates basiques (20) constituant le Verdet de Montpellier :

— 2 $[(CH_3CO_2)_2\ Cu]\ Cu\ (OH)_2$, 5 H_2O.
— $[(CH_3CO_2)_2\ Cu]\ Cu\ (OH)_2$, 5 H_2O.
— $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, 2 $Cu\ (OH)_2$, 2 H_2O,

un acétate acide $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, $CH_3CO_2\ H$, obtenu selon W. Davidson et E. Griswold (21) dans les solutions d'acétate de cuivre et d'acétates doubles de cuivre et d'ammonium dans l'acide acétique pur ; à la température ordinaire il se dépose l'un des deux sels : $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, CH_3CO_2H et $CH_3CO_2)_2\ Cu$, 4 CH_3CO_2, 4 CH_3CO_2H.

De même dans les systèmes ternaires : acétate de cuivre, acide acétique, eau, K. Sandved (22) indique l'existence, pour une certaine concentration d'acide acétique, de trois composés :

— $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, H_2O ;
— $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, CH_3CO_2H ;
— $(CH_3CO_2)_2\ Cu$, CH_3CO_2H, H_2O.

Produits employés :

— acétate de cuivre ++ à 1 H_2O,
— carbonate de cuivre,
— hydroxyde de cuivre,
— oxyde de cuivre, et
— anhydride acétique.

J'ai préparé le carbonate, l'hydroxyde et l'oxyde de cuivre ; l'acétate a été analysé au préalable afin de vérifier sa formule.

Carbonate de cuivre ou malachite synthétique.

On traite à froid, volume à volume des solutions à 10 % de sulfate de cuivre et de carbonate de sodium, on obtient immédiatement une prise en masse, on agite, quelques bulles se dégagent (CO_2) puis on laisse reposer, un dépôt vert se forme peu à peu et au bout de quelques jours la transformation est complète ce qui est vérifiée par une analyse.

Hydroxyde de cuivre.

On traite une solution concentrée de sulfate de cuivre, en présence d'un grand excès d'ammoniaque, par une base alcaline. On lave à l'eau tiède pour éliminer les dernières traces alcalines, on sèche dans le vide (trompe à eau, au-dessus de l'acide sulfurique). C'est peut-être dû à la formation d'un complexe entre NH_3 et le sulfate de cuivre que l'hydroxyde préparé ainsi entraîne beaucoup moins d'alcali. Après une vérification par calcination, j'ai été obligée de laver à nouveau l'hydroxyde, mais la deuxième vérification est satisfaisante et l'hydroxyde correspond bien à la formule $Cu(OH)_2$.

Oxyde de cuivre.

L'hydroxyde, préparé comme précédemment est calciné pendant 1 heure.

Méthode de dosage.

Le cuivre est dosé à l'état d'oxyde de cuivre brun CuO, obtenu précipité par une lessive de potasse faiblement étendue qui donne $(OH)_2$ Cu, puis séché, calciné et pesé.

J'ai essayé d'appliquer au cuivre, les mêmes méthodes de préparation que pour les autres métaux, mais je n'ai pas eu de bons résultats, et cela, à cause de l'action très rapide de l'humidité de l'air sur les sels de cuivre ; j'ai été obligée de faire intervenir le vide, en particulier, pour le séchage, la transformation visible par un changement de coloration, commençant à la presse.

A — Acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H.

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

Cet acétate a été préparé dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O 5 gr.
— 3 molécules d'anhydride acétique 7 cc.

Température : 138°.
Temps : 2 heures.

J'ai recommencé plusieurs fois avec un excès de plus en plus grand d'anhydride acétique, de même que j'ai diminué cette quantité jusqu'à :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 1 molécule d'anhydride acétique.

Dans tous les cas j'ai retrouvé le même corps avec un plus ou moins grand volume de liquide surnageant. J'en déduis que les proportions de 1 molécule d'acétate pour 3 molécules d'anhydride sont un excès suffisant pour que la réaction marche bien.

La totalité de l'anhydride acétique est mise dans le ballon, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition, à ce moment, j'ajoute environ 1 gr. d'acétate de cuivre à 1 H_2O réduit en poudre très fine et tamisée, puis je laisse bouillir durant 5 minutes, au bout de ce temps, nouvelle addition d'acétate, et cela, 5 fois de 5 en 5 minutes. Au cours de ces additions successives, la coloration s'est modifieé évoluant vers un bleu verdâtre et finalement vert foncé. Après deux heures d'ébullition le contenu du ballon : solide et liquide, est vidé dans une coupelle qui est mise dans un dessicateur à SO_4H2 dans lequel on fait le vide au moyen d'une trompe à eau, jusqu'à ce que le solide soit complètement sec, ce qui demande environ 21 heures. Au cours de ce séchage, j'ai interrompu le vide plusieurs fois, afin de pouvoir mélanger le solide ; superficiellement, vers le milieu de la coupelle, l'aspect s'est quelque peu modifié, le solide est devenu granuleux et noir, j'ai retiré cette partie, qui est en trop faible quantité pour être analysée, et je prolonge le vide pour tout le dépôt qui reste pendant plusieurs heures sans obtenir aucun autre changement.

Le corps bien sec, est mis en poudre, enfiolé immédiatement dans un tube sec qui est ensuite paraffiné, il est gris vert très homogène.

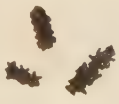
Aspect microscopique.

Je l'ai observé de deux façons différentes :

a) sec ;

b) en suspension dans l'anhydride acétique.

Dans les deux cas, l'observation est la même : filaments très petits et échevelés et courts.



L'analyse de ce corps conduit à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,8 %	55,8 %	14,3 %
	29,7 %	55,7 %	14,7 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

Quand on laisse tomber quelques grains d'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H dans l'eau, sans agitation, ces grains restent pendant quelques temps à la surface, on obtient une solution verdâtre.

En filtrant, la solution obtenue est bleue et le résidu noir ; en recueillant ce précipité et en le faisant sécher on retrouve la poudre gris verdâtre dont en est parti. L'analyse confirme en conduisant à la formule $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,75 %	55,75 %	14,3 %

Si j'évapore la solution concentrée dans un verre de montre à l'étuve à 50°, j'obtiens l'acétate $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O cristallisé en aiguilles brillantes vernissées bleu vert.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,4 %	59,2 %	9,4 %

La solution concentrée en acétate de cuivre à 1 H_2O est obtenue par une addition de 13,7 gr. de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H au litre.

Il se produit une hydrolyse à froid mais très lentement ce qui explique que l'on recueille, au bout de quelques minutes de mise en solution, encore de l'acétate acide.

Après ébullition prolongée de la solution concentrée on obtient un précipité d'oxyde hydraté brun qui correspondrait à la formule de 8 CuO, H_2O, oxyde que l'on retrouve par la calcination de l'azotate (Pascal, Traité de Chimie minérale).

c) *Action de l'alcool sur la solution.*

En ajoutant immédiatement, à la solution concentrée un excès d'alcool absolu (1 vol. de solution pour 5 vol. d'alcool), l'acétate de cuivre obtenu est différent, il correspond à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	28,7 %	53,6 %	13,6 %	4,1 %
trouvé	28,6 %	53,5 %	13,6 %	4,3 %

Les cristaux sont des troncs de pyramide quadrangulaire :

Il s'ensuit que l'alcool en grande quantité empêche le départ complet de CH_3CO_2H.

b) *Action de l'humidité.*

L'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est réduit en poudre très fine et placé sous cloche en atmosphère saturée d'humidité, il faut 10 jours environ pour que l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H se transforme en acétate à 1 H_2O. Cette transformation est lente en raison de la quantité relativement importante de l'acétate acide, mais elle est très rapide lorsqu'il y a très peu d'acétate acide et une grande surface de contact, ainsi l'examen microscopique est gêné par cette évolution.

d) *Dans l'alcool absolu.*

Pendant tout le temps que l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H reste en solution dans l'alcool absolu, je remarque les changements de coloration, du dépôt et de la solution ; le dépôt par du noir pour reprendre la couleur gris verdâtre qui est celle de l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H sec, tandis que la solution tout d'abord verte, devient bleue. Au bout de 15 jours il n'y a plus aucun changement.

Je prends alors deux prises d'essai de la solution que je fais évaporer l'une dans le vide et l'autre dans l'atmosphère du laboratoire, les résidus obtenus sont analysés ainsi qu'une partie du dépôt après avoir été séché dans le vide.

Le reste de la solution et du dépôt est abandonné, le flacon étant débouché, l'alcool s'évapore peu à peu, le dépôt se transforme en une poudre vert clair puis des cristaux bleu vert apparaissent, observés au microscope je reconnais les cristaux de l'acétate à la fois acide et hydraté obtenu en faisant agir une excès d'alcool sur la solution d'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H dans l'eau : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O qui s'est formé sous l'action de l'humidité de l'air.

Analyse de la solution évapore à l'air.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, - H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,5 %	59,1 %	9,3 %

Analyse de la solution évaporée dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,1 %
trouvé	29,6 %	55,7 %	14,5 %

Analyse du dépôt séché dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	29,8 %	55,9 %	14,3 %
trouvé	29,95 %	56,05 %	14,4 %

Analyse du dépôt abandonné à l'air.

Rséultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	28,7 %	53,6 %	13,6 %	4,1 %
trouvé	28,5 %	53,4 %	13,7 %	4,4 %

L'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H se dissout dans l'alcool sans subir de changement jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la solution contienne 0,02 mol./litre.

e) *Dans l'éther.*

J'obtiens avec l'éther les mêmes phénomènes qu'avec l'alcool : la solution tout d'abord verte devient bleue peu à peu tandis que le dépôt de noir, passe au vert foncé.

Je laisse une partie de la solution s'évaporer à l'air et une autre partie dans le vide ; les résidus sont analysés ainsi que le dépôt.

Analyse de la solution évaporée à l'air.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2-	H_2O
calculé	31,6 %	59,6 %	9,1 %
trouvé	31,55 %	59,25 %	10,2 %

Analyse de la solution évaporée dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,65 %	55,75 %	14,7 %

Analyse du dépôt séché dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,5 %	14,2 %
trouvé	29,6 %	55,7 %	14,5 %

La solution, saturée d'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H dans l'éther contient environ 0,003 mol./litre.

f) *Dans l'acide acétique.*

L'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H se dissout dans l'acide acétique sans subir de modification, la solution saturée est verte, elle contient environ 0,009 mol./litre.

Le résidu de la solution évaporée dans le vide et le dépôt sont analysés.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,7 %	55,8 %	14,4 %
	29,5 %	55,6 %	14,6 %

B — Acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H.

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H.

On signale l'existence de cet acétate dans les travaux de K. Sandverd : « Les systèmes ternaires ,acétate de cuivre, acide acétique, H_2O », et dans ceux de W. Davidson et E. Griswold : « Solutions de sels dans l'acide acétique pur, acétate de cuivre et acétates doubles de cuivre et d'ammonium ».

Je l'ai retrouvé par les méthodes suivantes :

1°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Température : 80°.
Temps : 3 heures.

2°) Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

Température : 14° (laboratoire).
Temps : 15 jours.

Pour ces deux méthodes, j'obtiens l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H, qui, après avoir été séché dans le vide, est analysé.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	26,1 %	48,9 %	25 %
trouvé : moyenne de 5 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,5 % :	26 %	48,8 %	25,2 %

C'est une poudre bleu vert assez clair.

Action de quelques solvants sur l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

L'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H se dissout dans l'eau froide en se transformant en acétate de cuivre à 1 H_2O que l'on recueille par évaporation de la solution et dans le dépôt.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,5 %	59,1 %	9,4 %
	31,45 %	59,4 %	9,15 %

La solution est saturée en acétate de cuivre à 1 H_2O quand on a ajouté 11,7 gr. d'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H. Si l'on porte la solution à l'ébullition il se forme le même précipité brun qu'avec l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H.

b) *Humidité.*

Après être resté 15 jours dans un milieu saturé d'humidité, l'acétate à 1 CH_3CO_2H se transforme comme l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H, en $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,4 %	59,4 %	9,2 %

c) *Action de l'alcool sur la solution dans l'eau.*

Additionné d'un grand excès d'alcool, la solution concentrée, est évaporée à l'étuve à 50°, elle laisse déposer des cristaux bleu vert correspondant à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H, H_2O.

B = 60°.
A = 120°.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	24,3 %	45,6 %	23,2 %	6,9 %
trouvé	24,2 %	45,5 %	23,05 %	7,25 %

Cet acétate est également signalé par K. Sandved.

d) *Dans l'alcool.*

Après être resté pendant 15 jours dans un flacon bouché contenant de l'alcool absolu, j'observe les apparences suivantes :

— solution bleue,
— dépôt vert clair.

Une partie de la solution est évaporée à l'air, une autre partie dans le vide, ainsi que le dépôt dont la coloration devient plus foncée au fur et à mesure du séchage, les analyses conduisent aux résultats suivants :

Analyse de la solution évaporée à l'air.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,55 %	59,1 %	9,35 %

Analyse de la solution évaporée dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,7 %	55,7 %	14,4 %

Analyse du dépôt séché dans le vide.

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,8 %	55,8 %	14,5 %

Au contact de l'alcool absolu l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H perd 1/2 molécule d'acide acétique inclus pour donner naissance à l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H qui se dissout jusqu'à la solution qui est obtenue avec environ 0,011 mol./litre.

e) *Dans l'éther.*

L'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H ne subit aucune attaque par l'éther dans lequel il est très peu soluble puisque la solution saturée contient 0,007 mol./litre.

Le dépôt après séchage est analysé.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	26,1 %	48,9 %	25 %
trouvé	26,05 %	48,85 %	24,9 %

f) *Dans l'acide acétique.*

L'acide acétique n'a aucune action sur l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H dans lequel il se dissout jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0.008 mol./litre.

Analyse du dépôt :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	26,1 %	48,9 %	25 %
trouvé	25,9 %	48,7 %	25,2 %

C — Acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H.

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H.

Je ne me sers plus du ballon, mais d'une fiole avec tubulure latérale permettant de la brancher sur la trompe à eau. La réaction a encore lieu entre l'acétate de cuivre à 1 H_2O et l'anhydride acétique, dans les proportions suivantes :

— 1 molécule d'acétate de cuivre 1 H_2O.
— 3 molécules d'anhydride acétique.

De même que dans la préparation de l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H, j'ai recommencé plusieurs fois en faisant varier uniquement les proportions et cela entre les limites de :

— 1 molécule d'acétate de cuivre 1 H_2O.
— 1 molécule d'anhydride acétique.

et :

— 1 molécule d'acétate de cuivre 1 H_2O.
— 6 omlécules d'anhydride acétique.

Dans tous ces essais, je n'ai obtenu qu'un seul et même acétate $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H avec plus ou moins de facilité.
Temps de chauffage :

Le chauffage est réglé de façon à obtenir 60° durant 1/2 heure, puis 100° durant 1 heure.

Dans cette expérience, j'ajoute en une seule fois la totalité de l'acétate en poudre tamisée, à l'anhydride acétique froid, puis je branche immédiatement la trompe à eau, je chauffe doucement jusqp'à ce que la température s'élève à 0°, cela durant une 1/2 heure. Il y a de grands soubresauts, la coloration fonce légèrement, au bout de ce temps il ne reste qu'un très léger excès de liquide, j'augmente alors le chauffage jusqu'à obtenir une température de 100°, pendant 1 heure, ensuite je laisse le corps se refroidir dans le vide pendant 1 heure.

Le solide est ensuite enfiolé, c'est une poudre très sèche, bleu vert foncé que l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H.

Examen microscopique :

L'analyse conduit à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2-	CH_3CO_2H
calculé	23,2 %	43,4 %	33,4 %
trouvé	23 %	43,2 %	33,6 %
	23,3 %	43, 5%	33,3 %

Action de quelques solvants sur l'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'eau.*

En solution dans l'eau l'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H se transforme lentement en acétate hydraté $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O que l'on recueille à la fois dans le résidu de la solution évaporée et dans le dépôt.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,45 %	59,2 %	9,35 %
	31,7 %	59,1 %	9,2 %

La solution concentrée contient 0,48 mol./litre. Si je laisse s'évaporer une solution concentrée et fraîchement faite à 50° dans l'étuve, je recueille un acétate à la fois acide et hydraté correspondant à la formule de :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H, H_2O.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	24,3 %	45,6 %	23,2 %	6,9 %
trouvé	24,1 %	45,4 %	23,3 %	7,2 %

C'est l'acétate signalé par K. Sandved et que j'ai retrouvé à partir de l'acétate de cuivre à 1 CH_3CO_2H.

Mais pour obtenir cet acétate il faut faire évaporer la solution immédiatement après sa formation sinon on retrouverait l'acétate de cuivre à 1 H_2O ; la différence des résultats est donc due au temps de contact entre l'eau et l'acétate de cuivre.

Après ébullition prolongée de la solution concentrée il se forme, comme avec les autres acétates acides, un précipité d'oxyde hydraté brun.

b) *Humidité.*

L'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H est mis en poudre très fine, puis exposé dans une cloche saturée d'humidité, au bout de 15 jours le poids du nouvel acétate reste constant, il est plus faible que le poids de l'acétate au départ ; l'analyse conduit à la formule de l'acétate de cuivre hydraté :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,5 %	59,1 %	9,4 %

Pour confirmer l'importance du temps dans ces réactions, j'ai étudié l'action de l'humidité sur les cristaux de :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H, 1 H_2O.

Ces cristaux réduits en poudre, perdent la molécule d'acide acétique pour donner naissance à $(CH_3CO_2)_2$ Cu, H_2O, s'ils sont exposés dans une atmosphère saturée d'humidité, au bout de 5 jours ; s'ils sont laissés en cristaux, l'attaque est beaucoup plus longue ce n'est qu'après une vingtaine de jours qu'ils commencent à s'effriter. Par conséquent $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H, 1 H_2O est donc un sel intermédiaire, et seul un temps plus court a permis sa formation.

c) *Action de l'alcool sur la solution.*

A la solution fraîchement faite, j'ajoute cinq fois son volume d'alcool, après évaporation à l'étuve à 50°, il s'est déposé un acétate cristallisé en fines aiguilles groupées, bleu vert très brillantes, qui correspond à la formule :

$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 H_2O.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H	H_2O
calculé	21,1 %	39,6 %	30,2 %	9,1 %
trouvé	21 %	39,5 %	30 %	9,5 %

d) *Dans l'alcool absolu.*

L'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H est resté au contact de l'alcool absolu pendant 15 jours ; on observe alors un dépôt vert pâle recouvert d'une solution limpide bleue, dont une partie est évaporée à l'air et une autre dans le vide ; les résidus obtenus sont analysés de même que le dépôt.

Analyse de la solution évaporée à l'air :

Résultat : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,6 %	59,4 %	9,2 %

Analyse de la solution évaporée dans le vide du dépôt :

Résultats : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,65 %	55,65 %	14,5 %
	30 %	56 %	14,1 %

Au contact de l'alcool absolu, l'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H perd 1 molécule d'acide acétique, pour donner l'acétate de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H qui se dissout jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0,006 mol./litre.

e) *Dans l'éther.*

Pendant 15 jours l'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H reste au contact de l'éther dans un flacon bouché ; il n'y a aucune attaque, mais simplement une solution, en effet, la partie liquide qui est légèrement colorée en bleu laisse déposer par évaporation dans le vide $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H, de même l'analyce du dépôt donne la formule :

$$(CH_3CO_2)_2 \text{ Cu, } 3/2 \text{ } CH_3CO_2H.$$

L'évaporation à l'air permet de recueillir $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O qui s'est formé sous l'ection de l'humidité de l'air.

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	23,2 %	43,4 %	33,4 %
trouvé	23,4 %	43,6 %	33,2 %
	23,1 %	43,3 %	33,7 %

La solution saturée dans l'éther contient environ 0,01 mol./litre.

f) *Dans l'acide acétique.*

Mis en solution dans l'acide acétique, l'acétate de cuivre à 3/2 CH_3CO_2H se dissout sans subir de changement jusqu'à la saturation qui est obtenue avec 0,007 mol./litre. L'analyse du résidu de la solution et du dépôt redonne la formule de :

$$(CH_3CO_2)_2 \text{ Cu, } 3/2 \text{ } CH_3CO_2H.$$

Analyse :	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	23,2 %	43,4 %	33,4 %
trouvé	23,15 %	43,35 %	33,6 %
	23,3 %	43,5 %	33,5 %

D — Action de l'anhydride acétique sur l'hydroxyde et l'oxyde de cuivre.

Hydroxyde de cuivre : Cu $(OH)_2$.

L'action de l'anhydride acétique est étudiée à différentes températures, mais toujours avec un grand excès d'anhydride par rapport à l'hydroxyde :

— 1 molécule d'hydroxyde de cuivre.
— 6 molécules d'anhydride acétique.

80° *chauffage au bain-marie bouillant.*

Cette réaction dure 7 heures avec prises d'essai toutes les heures :

Résultats des analyses :

4 h. 5 h.	3 h.	1 h. 2 h.	6 h.	7 h.
↘ ↙	↓	↘ ↙	↓	↓
mélange	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O	mélange	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H	sans changement

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,45 %	59,2 %	9,35 %

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	26,1 %	48,9 %	25 %
trouvé	26,2 %	49 %	25,1 %

138° *chauffage direct jusqu'à l'ébullition de l'anhydride acétique.*

La réaction dure 4 heures avec prises d'essai toutes les heures.

Résultats des analyses :

1 h.	2 h.	3 h.	4 h.
↓	↓	↓	↓
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O	mélange	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H	sans changement

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,5 %	59,2 %	9,3 %

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	29,9 %	55,9 %	14,2 %
trouvé	29,85 %	55,85 %	14,45 %

60° *sous vide.*

La réaction ne dure que 2 heures, mais les prises d'essai sont faites toutes les 1/2 heures.

Résultats des analyses :

1/2 h.	1 h.	1 h. 1/2	2 h.
↓	↓	↓	↓
mélange	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H	sans changement

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O.

	Cu	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	31,6 %	59,3 %	9,1 %
trouvé	31,7 %	59,2 %	9,1 %

Analyse de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H.

	Cu	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	23,2 %	43,4 %	33,4 %
trouvé	23,1 %	43,3 %	33,3 %

Par conséquent il résulte de ces différentes préparations que l'anhydride réagissant sur l'hydroxyde de cuivre conduit aux mêmes acétates acides que précédemment, mais en passant par l'intermédiaire de l'acétate de cuivre à 1 H_2O.

Oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre ne donne aucune réaction avec l'anhydride acétique, cependant si l'oxyde de cuivre, qui a été traité par l'anhydride acétique est exposé à l'air, il se transforme peu à peu et finalement l'analyse indique la formation d'acétate de cuivre à 1 H_2O, mais ce n'est plus l'action de l'anhydride acétique sur Cu O, c'est celle de l'acide acétique.

Rapports entre les acétates acides de cuivre.

Le cuivre, comme les métaux du II groupe, qui ont été étudiés, donne des acétates acides à 1/2, 1, 3/2 CH_3CO_2H ; mais alors qu'il est facile, pour un de ces métaux de passer de l'acétate hydraté à l'acétate à 1/2 CH_3CO_2H, puis de proche en proche à l'acétate le plus acide en prolongeant la durée de l'expérience, il est impossible d'obtenir ce même résultat avec l'acétate de cuivre. D'autre part plus la température est élevée moins il se fixe d'acide acétique sur l'acétate de cuivre, par conséquent il semble qu'au lieu de faciliter la réaction d'addition, l'élévation de température l'empêche de se produire et même détruit l'acétate acide s'il était formé précédemment.

C'est ainsi que je pars de $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H qui est mis dans un excès d'anhydride acétique, je chauffe au bain-marie à 80°, puis la température monte progressivement jusqu'à 92°, redescend et se fixe à 84°. L'acétate change de couleur et au bout de 5 h. 1/2 de chauffage tout est transformé en :

$$(CH_3CO_2)_2 \text{ Cu, } CH_3CO_2H.$$

Je chauffe alors à feu direct à 138° pendant 11 heures en présence d'anhydride acétique, temps au bout duquel l'acétate a encore perdu de l'acide acétique, et je recueille $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H je fais durer le chauffage encore 10 heures mais sans qu'il y ait d'autres transformations.

Toutes ces formules ont été vérifiées par des analyses faites sur des prises d'essai au cours du chauffage.

ACETATES DE CUIVRE

Acétates connus	Acétates retrouvés par une méthode différente	Acétates nouveaux
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 H_2O	—	$(CH_3CO_2)_2$ Cu,
Verdet de Montpellier	—	$(CH_3CO_2)_2$ Cu 1/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H, H_2O	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, CH_3CO_2H, H_2O	—

Remarque. — Si l'on considère les métaux étudiés au point de vue du nombre des acétates acides qui se forment, on peut les classer dans l'ordre suivant :

1°) Zn : $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H.

2°) Cd : $(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H.

3°) Cu : $(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H.

Ca : $(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H.

Ba : $(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H.

4°) Mg : $(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H.
$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H.

D'autre part les oxydes hydratés de ces métaux ont des réactions basiques, mais à des degrés divers, c'est ainsi que l'hydroxyde de cuivre Cu $(OH)_2$ est une base qui se place entre l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de cadmium.

Pour connaître la force d'une base, on peut se servir de la quantité de chaleur libérée par la réaction de la base sur un acide :

1/2 Zn $(OH)_2$ réagissant avec 1/2 SO_4H_2 dégage 11,7 c.
1/2 Cd $(OH)_2$ réagissant avec 1/2 SO_4H_2 dégage 11,97 c.
1/2 Ca $(OH)_2$ réagissant avec 1/2 SO_4H_2 dégage 15,57 c.
1/2 Ba $(OH)_2$ réagissant avec 1/2 SO_4H_2 dégage 15,61 c.
1/2 Mg $(OH)_2$ réagissant avec 1/2 SO_4H_2 dégage 15,61 c.
(Hackspill : Cours de Chimie minérale.)

Ce qui permet d'écrire les métaux dans le même ordre que précédemment :

Zn ; Cd ; Cu ; Ca ; Ba ; Mg.

Je remarque alors que la quantité d'acide acétique additionné sur l'acétate est d'autant plus grande que la base correspondante est plus forte, cette constatation peut être expliquée de la façon suivante :

Lorsqu'un sel est formé par un acide faible et une base forte, la formule est écrite, comme pour tous les autres composés conformément à la règle des valences ioniques, mais si la quantité d'acide dans le sel ainsi écrit n'est pas suffisante pour saturer complètement la base, il lui reste la possibilité de prendre un certain nombre de molécules du même acide pour atteindre cette saturation et former ce qu'on appelle à tort un sel acide puisqu'au contraire la basicité et l'acidité sont mutuellement saturées. Les composés ainsi obtenus sont totalement différents des sels acides tels que SO_4HNa, par exemple, qui a encore la possibilité de se combiner à une base car dans sa formule il possède 1 H remplaçable par un métal, alors que c'est impossible pour les sels précédents sans que la molécule se décompose.

Pour les distinguer il paraît donc plus normal d'appeler sel basique celui qui correspond à la formule A M,n H_2O, puisqu'il peut encore se combiner avec un acide, que d'appeler sel acide celui qui s'écrit A M, n A ce nom étant uniquement réservé au corps A H M.

Mais la liaison qui relie AM et n A est fragile, car elle est due à l'attraction entre un acide faible et une base qui est déjà saturée en partie, c'est pour cela que ces sels sont des corps relativement instables.

Il est par conséquent logique que j'obtienne la même classification pour les métaux soit en considérant la basicité des hydroxydes soit en considérant le nombre d'acétates trouvés pour chaque métal.

DEUXIEME PARTIE

Après avoir étudié l'action de l'anhydride acétique sur les acétates des métaux du II groupe ou s'y rattachant, je fais réagir le chlorure d'acétyle sur les acétates des mêmes métaux, les corps qui en résultent ont quelques propriétés communes, mais ne permettant pas de déduire des généralités comme ce qui a été fait dan l'étude des nouveaux acétates obtenus.

Le seconde partie comporte cinq chapitres.

L'étude des chlorures de Magnésium à molécules d'acide acétique a été faite par Mlle Quinet (23) qui a montré l'existence des chlorures acides :

$Cl_2Mg, 4\ CH_3CO_2H,$

$Cl_2Mg, 6\ CH_3CO_2H.$

I — Sels de Calcium.

A — Chlorure à 1 molécule d'acide acétique.
B — Acétochlorure de calcium.
C — Acétochlorure basique.

II — Sels de Baryum.

A — Chlorure à 1/4 molécule d'acide acétique.
B — Chlorure à 1/2 molécule d'acide acétique.
C — Acétochlorure.

III — Sels de Cadmium.

A — Chlorure à 1 molécule d'acide acétique.
B — Chlorure à 3/2 molécules d'acide acétique.
C — Acétochlorure.

IV — Sels de Zinc.

A — Chlorure à 3/2 molécules d'acide acétique.
B — Acétochlorure.

V — Sel de Cuivre.

Chlorure à 1/2 molécule d'acide acétique.

CHAPITRE PREMIER

SELS DE CALCIUM (35)

Le chlorure de calcium cristallise (24) avec un grand nombre de molécules d'eau : Cl_2Ca, 6 H_2O ; Cl_2Ca, 4 H_2O ; Cl_2Ca, 2 H_2O ; Cl_2Ca, H_2O ; qui peuvent être remplacées par l'ammoniac (25) : $CaCl_2$, 8 NH_3 ; $CaCl_2$, 6 NH_3 ; $CaCl_2$, 4 NH_3 ; $CaCl_2$, 2 NH_3 ; $CaCl_2$, NH_3 ; par l'alcool méthylique Cl_2Ca, 3 CH_3OH ; Cl_2Ca ; 4 CH_3OH et aussi par l'alcool éthylique Cl_2Ca, 3 ROH ; Cl_2Ca, 4 ROH.

On a signalé aussi, plusieurs acétochlorures (CH_3CO_2Cl) Ca, 2 H_2O (26), (CH_3CO_2Cl) Ca, 5 H_2O (38). Ce corps est signalé par R. Van Tassel, sous le nom d'acétatochlorure de calcium, comme pouvant se former naturellement, ce qui permet de le considérer comme un minéral dont il indique l'existence pour la première fois et auquel il donne le nom de calebacite (27), (37).

En faisant agir le chlorure d'acétyle, soit sur l'acétate de calcium à 2 H_2O, soit sur l'hydroxyde, soit sur l'oxyde de calcium, nous avons mis en évidence l'existence d'un chlorure de calcium à une molécule d'acide acétique Cl_2Ca, CH_3CO_2H d'un acétochlorure (CH_3CO_2Cl) Ca, et d'un acétochlorure basique CaO, non encore signalés.

A — Chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H.

Cl_2Ca, 1 CH_3CO_2H.

Nous avons obtenu ce chlorure à partir de l'acétate de calcium à 2 H_2O et du chlorure d'acétyle.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de calcium à 2 H_2O.
— 16 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 55°/60°.
Temps : 15 minutes.

Dès que l'acétate de calcium à 2 H_2O se trouve en contact avec le chlorure d'acétyle à froid, il se produit une très forte effervescence, la température monte jusqu'à 55° et il reste dans la capsule une pâte très épaisse qui bouillonne, à ce moment nous

chauffons de manière à maintenir ces bouillonnements, la pâte se liquéfie légèrement puis, par refroidissement épaissit à nouveau, mais par aucun moyen je n'ai réussi à éliminer complètement des traces de liquide.

C'est pour cela que j'ai recommencé avec les mêmes proportions d'acétate de calcium à 2 H_2O et de chlorure d'acétyle, mais je chauffe tout de suite à 120° pendant à peine 5 minutes, ensuite j'arrête le chaufage et je laisse refroidir en agitant énergiquement, la pâte devient de plus en plus solide, l'odeur de chlorure d'acétyle disparaît et finalement je mets en tube un corps blanc en grains parfaitement secs cristallisés en aiguilles.

et dont l'analyse conduit à la formule de :

$$Cl_2Ca,\ CH_3CO_2H.$$

L'analyse des chlorures à molécules d'acide acétique comporte trois parties :

1° — Analyse des métaux.
2° — Analyse du chlore.
3° — Analyse de l'acide acétique.

1°) *Analyse des métaux.*

Elle est faite suivant les mêmes méthodes qui ont été employées dans l'analyse des acétates.

2°) *Analyse du chlore.*

Le chlore est précipité sous forme de chlorure par le nitrate d'argent, mais cette précipitation doit se faire en présence d'acide nitrique afin que l'acétate d'argent qui s'est formé reste soluble et passe dans le filtrat.

3°) *Analyse de l'acide acétique.*

Par distillation on recueille à la fois l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, mais connaissant la quantité de chlore par le dosage précédent, on en déduit le poids d'acide acétique.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2H
calculé	23,3 %	41,5 %	35,2 %
trouvé : moyenne de 3 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,8 % :	23,2 %	41,2 %	35,1 %

J'ai retrouvé ce même chlorure en traitant le chlorure de calcium à 6 H_2O par le chlorure d'acétyle.

Action sur le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H *de différents solvants.*

J'ai mis en solution environ 1 gr. de chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H dans un grand excès d'alcool, d'éther, d'acide acétique, d'acide chlorhydrique concentré, pendant 15 jours, ensuite j'ai analysé les dépôts et les résidus des solutions évaporées.

a) *Dans l'alcool.*

Le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H en solution dans l'alcool absolu fixe une molécule d'alcool et forme une gelée blanche, l'analyse de ce corps après avoir été séché dans un dessicateur à vide, conduit à la formule de :

Cl_2Ca, CH_3CO_2H, C_2H_5OH.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	18,4 %	32,7 %	27,6 %	21,3 %
trouvé	18 %	32,4 %	27,8 %	20,9 %

b) *Dans l'éther.*

Au bout de 24 heures on distingue trois couches dans le tube.
1°) Un dépôt sans changement qui est le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2H
calculé	23,3 %	41,5 %	35,2 %
trouvé	23,1 %	41,4 %	35 %

2°) Une couche de quelques m/m d'épaisseur constituée par une poudre blanche volumineuse et qui correspond à la formule :

Cl_2Ca, CH_3CO_2H, 1/2 $C_4H_{10}O$.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	19,2 %	34,1 %	28,8 %	17,9 %
trouvé	18,9 %	33,9 %	28,9 %	17,5 %

3°) Une solution limpide qui laisse déposer par évaporation dans le laboratoire le chlorure hydraté :

Cl_2Ca, 6 H_2O.

Analyse :	Ca	Cl	H_2O
calculé	18,3 %	32,4 %	49,3 %
trouvé	18,4 %	32,3 %	49,3 %

Si l'évaporation a lieu dans le vide sec, je recueille : Cl_2Ca, CH_3CO_2H, 1/2 $C_4H_{10}O$.

La solution saturée est obtenue avec une addition de 0,0035 mol./litre de chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H.

c) *Dans l'acide acétique.*

Après être resté 15 jours en solution dans l'acide acétique, le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H n'a pas changé, l'aanlyse redonne la même formule.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2H
calculé	23,3 %	41,5 %	35,2 %
trouvé	23,15 %	41,3 %	35,6 %

La solution saturée contient 0,0531 mol./litre.

d) *Dans l'acide chlorhydrique en solution.*

L'acide chlorhydrique attaque le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H qu'il transforme en chlorure de calcium à 6 H_2O que l'on recueille par évaporation de la solution.

Analyse :	Ca	Cl	H_2O
calculé	18,3 %	32,4 %	49,3 %
trouvé	18,2 %	32,1 %	49,7 %

e) *Dans l'eau.*

Le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H est soluble dans l'eau froide en donnant une solution saturée par une addition de 1,1 mol./litre en la faisant évaporer dans l'étuve à 50°, je recueille le chlorure de calcium à 6 H_2O.

f) *Action de l'alcool sur la solution aqueuse.*

Si avant l'évaporation j'ajoute un grand excès d'alcool dans la solution aqueuse fraîchement préparée, j'obtiens le chlorure de calcium à 2 H_2O.

Analyse :	Ca	Cl	H_2O
calculé	27,2 %	48,3 %	24,5 %
trouvé	27 %	48,4 %	24,6 %

Il semble donc que l'alcool empêche en partie la fixation d'eau sur le chlorure de calcium.

g) *Humidité.*

Après être resté 15 jours dans une atmosphère saturée d'humidité, le chlorure de calcium à 1 CH_3CO_2H s'est imprégné d'humidité en se transformant en un liquide qui peut cristalliser en bâtonnets en le laissant ensuite en atmosphère sèche :

qui correspondent à la formule de Cl_2Ca, H_2O.

Analyse :	Ca	Cl	H_2O
calculé	31 %	55 %	14 %
trouvé	30,8 %	54,9 %	14,3 %

Le chlorure de calcium à 1 H_2O peut se transformer à son tour en chlorure de calcium à 6 H_2O, si après avoir réduit les cristaux en poudre, ils sont exposés pendant 1 jour dans l'atmosphère saturée d'humidité.

B — Acétochlorure de Calcium.

(CH_3CO_2Cl) Ca.

Les différents travaux, qui signalent des acétochlorures de calcium, indiquent des corps qui cristallisent avec des molécules d'eau ; tandis que j'ai pu mettre en évidence l'existence d'un acétochlorure d calcium anhydre que j'ai obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydroxyde de calcium sec.

Proportions :

— 1 molécule d'hydroxyde de calcium.
— 4 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 90°.
Temps : 5 minutes.

Sur l'hydroxyde de calcium, je verse doucement le chlorure d'acétyle, il se produit alors, une forte effervescence avec dégagement de chaleur, la température s'élève jusqu'à 90°, je chauffe doucement pour maintenir cette température pendant quelques minutes la pâte qui s'est d'abord formée, épaissit très rapidement, et il reste finalement un solide blanc, cristallisé en petits grains durs et très secs :

dont la formule (CH_3CO_2Cl) Ca, est donnée par l'analyse suivante :

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—
calculé	29 %	26,4 %	44,6 %
trouvé	29,1 %	26 %	44,3 %
	28,8 %	26,6 %	44 %

Action sur l'acétochlorure de calcium de différents solvants.

a) *Dans l'alcool.*

L'acétochlorure de calcium au contact de l'alcool absolu pendant 15 jours additionne une molécule d'alcool pour former l'acétochlorure (CH_3CO_2Cl) Ca, C_2H_5OH qui est légèrement soluble dans l'alcool ; la saturation est atteinte pour une addition de 0,066 mol./litre d'acétochlorure de calcium anhydre.

Analyse du dépôt :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	$C_4H_{10}O$
calculé	22,1 %	19,7 %	32,7 %	25,5 %
trouvé	22 %	19,8 %	32,5 %	25,4 %

b) *Dans l'éther.*

Après être resté 15 jours, en contact de l'éther, l'acétochlorure de calcium anhydre, fixe 1/2 molécule d'éther, l'analyse du dépôt est faite et donne la formule (CH_3CO_2Cl) Ca, 1/2 $C_4H_{10}O$; cet acétochlorure est complètement insoluble dans l'éther, de même que l'acétochlorure anhydre car la solution évaporée ne laisse aucun résidu.

(CH_3CO_2Cl) Ca, 1/2 $C_4H_{10}O$ examiné au microscope est cristallisé en aiguilles :

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	$C_4H_{10}O$
calculé	23,3 %	20,7 %	34,4 %	21,6 %
trouvé	23,1 %	20,8 %	34,1 %	21,8 %

c) *Dans l'acide acétique.*

L'acétochlorure de calcium anhydre prend un aspect légèrement cailleboté, après être resté pendant 15 jours dans l'acide acétique. Après avoir été séché, le dépôt est analysé, l'acétochlorure de calcium anhydre fixe une molécule d'acide acétique : (CH_3CO_2Cl) Ca, 1 CH_3CO_2H qui se dissout dans l'acide acétique jusqu'à la saturation qui est obtenue avec 0,082 mol./litre.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	20,6 %	18,3 %	30,3 %	30,8 %
trouvé	20,75 %	18,15 %	30,45 %	30,9 %

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

L'acide chlorhydrique en solution aqueuse attaque l'acétochlorure de calcium qu'il transforme en chlorure de calcium recueilli par évaporation en Cl_2Ca, 6 H_2O.

e) *Dans l'eau.*

L'acétochlorure de calcium est peu soluble dans l'eau froide, la solution est saturée avec 0,034 mol./litre ; après évaporation dans l'étuve à 50°, je recueille l'acétochlorure de calcium à 5 H_2O signalé par Fritsche : (CH_3CO_2Cl) Ca, 5 H_2O.

f) *Action de l'alcool sur la solution aqueuse.*

Si, à la solution saturée j'ajoute un grand excès d'alcool, je

recueille par évaporation l'acétochlorure de calcium à 2 H_2O, (CH_3CO_2Cl) Ca, 2 H_2O que A. Benrath obtient en dissolvant à chaud le chlorure de calcium dans l'acide acétique.

Etant exposé pendant 21 jours sous une cloche, dans une atmosphère saturée d'humidité, l'acétochlorure de calcium anhydre s'hydrate, et l'analyse conduit à la forumle de :

(CH_3CO_2Cl) Ca, 2 H_2O.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	23,5 %	20,8 %	34,6 %	21,1 %
trouvé	23,3 %	20,7 %	34,7 %	21,3 %

g) *Humidité.*

Cet acétochlorure de calcium est un corps très stable qui n'est décomposé que par l'acide chlorhydrique en solution.

C — Acétochlorure basique.

(CH_3CO_2Cl) Ca, CaO.

J'ai recommencé un essai dans les mêmes conditions que dans la préparation de l'acétochlorure de calcium anhydre, mais au lieu de faire agir le chlorure d'acétyle sur la chaux éteinte, j'ai étudié l'action du chlorure d'acétyle sur la chaux vive obtenue par calcination prolongée de la chaux éteinte.

La réaction peut s'écrire :

$$2\ CaO + CH_3CO\ Cl \rightarrow (CH_3CO_2Cl)\ Ca, CaO.$$

mais je ne peux pas utiliser exactement les proportions de l'équation, le chlorure d'acétyle étant trop volatil.

Proportions :

— 1 molécule de chaux vive.
— 4 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 120°.

Temps : 5 minutes.

La réaction entre l'oxyde de calcium anhydre et le chlorure d'acétyle est violente, il se produit une élévation de température jusqu'à 70°, je chauffe ensuite, doucement afin de maintenir la température pendant 5 minutes environ à 120°, le solide se transforme en grains blancs secs ; il faut ensuite remuer assez longtemps pour qu'il n'y ait plus de dégagement de chlorure d'acétyle ; ces grains sont cristallisés en bâtonnets :

La formule établie à la suite de l'analyse est :

(CH_3CO_2Cl) Ca, CaO.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	O par différence
calculé	42,1 %	18,6 %	31,1 %	8,2 %
trouvé	41,8 %	18,8 %	30,7 %	8,7 %
	42,4 %	18,9 %	30,6 %	8,1 %

Action de l'acétochlorure basique de calcium sur différents solvants.

a) *Dans l'alcool.*

Une solution d'acétochlorure de calcium basique dans l'alcool absolu est saturée quand elle contient 0,128 mol./litre. Après 15 jours de solution le dépôt est séché et analysé, son volume a légèrement augmenté ; la formule indique qu'il y a eu addition de 2 molécules d'alcool :

(CH_3CO_2Cl) Ca, CaO, 2 C_2H_5OH.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	O	C_2H_5OH
calculé . ..	28,3 %	12,6 %	20,9 %	5,7 %	32,5 %
trouvé	28,2 %	12,7 %	21 %	5,7 %	32,4 %

b) *Dans l'éther.*

L'acétochlorure de calcium basique est moins soluble dans l'éther que dans l'alcool, en effet la solution saturée dans l'éther contient 0,097 mol./litre. Mais de même qu'il y a eu fixation de deux molécules d'alcool, j'obtiens un nouveau chlorure complexe dont l'analyse donne la formule de :

(CH_3CO_2Cl) Ca, CaO, $C_5H_{10}O$.

Analyse :	Ca	Cl	CH_3CO_2—	O	$C_5H_{10}O$
calculé . ..	30,5 %	13,4 %	22,3 %	6,4 %	27,6 %
trouvé	30,25 %	13,3 %	22,4 %	6,55 %	27,5 %

c) *Dans l'acide acétique.*

L'acide acétique dissout 0,167 mol./litre pour être saturé ; le dépôt se compose de deux couches différentes qui ont été analysées séparément :

$(CH_3CO_2)_2$ Ca.
(CH_3CO_2Cl) Ca, CH_3CO_2H.

Analyse de la première couche à partir du fond. $(CH_3CO_2)_2$ Ca :

	Ca	CH_3CO_2—
calculé	25,3 %	74,7 %
trouvé	25,1 %	74,8 %

Analyse de la deuxième couche (CH_3CO_2Cl) Ca, CH_3CO_2H :

	Ca	Cl	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	20,6 %	18,2 %	30,3 %	30,9 %
trouvé	20,7 %	18,1 %	30,4 %	31 %

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

Comme dans les cas précédents, l'acide chlorhydrique transforme ce chlorure de calcium complexe en chlorure de calcium qui s'hydrate dans l'eau de l'acide chlorhydrique.

e) *Dans l'eau.*

L'acétochlorure de calcium basique est soluble dans l'eau froide en donnant une solution saturée pour une additions de 0,067 mol./litre. L'analyse du résidu de la solution évaporée donne des pourcentages incompatibles avec une formule exacte, je suppose que sous l'action de l'eau il y a eu coupure de la molécule entre l'acétochlorure et l'oxyde de calcium.

De même l'addition d'un excès d'alcool à la solution saturée d'acétochlorure de calcium basique ne conduit à aucun nouveau corps sans doute également à un mélange.

f) *Humidité.*

Après être resté 15 jours dans une atmosphère saturée d'humidité, l'acétochlorure de calcium basique s'est imprégné d'humidité et s'est transformé en un liquide sirupeux recouvert d'une fine pellicule blanchâtre. Le liquide évaporé dans une étuve à 55° laisse déposer un mélange comme dans le cas de la solution saturée.

L'acétochlorure de calcium basique est moins stable que l'acétochlorure de calcium anhydre : (CH_3CO_2Cl) Ca.

Tous les autres essais qui ont été essayés : anhydride et acide acétique sur le chlorure de calcium, acide chlorhydrique sur l'acétate de calcium à 2 H_2O, n'ont pas donné de bons résultats, je ne recueille que des liquides inscristallisables soit par le froid, soit par évaporation.

SELS DE CALCIUM

Sels connus	Sels retrouvés par une autre méthode	Sels nouveaux
Cl_2Ca, 6 H_2O	Cl_2Ca, 6 H_2O	Cl_2Ca, CH_3CO_2H
Cl_2Ca, 4 H_2O	—	(CH_3CO_2Cl) Ca
Cl_2Ca, 2 H_2O	Cl_2Ca, 2 H_2O	(CH_3CO_2Cl) Ca, Ca O
Cl_2Ca, 1 H_2O	Cl_2Ca, 1 H_2O	—
(CH_3CO_2Cl) Ca, 2 H_2O	(CH_3CO_2Cl) Ca, 2 H_2O	—
(CH_3CO_2Cl) Ca, 5 H_2O	(CH_3CO_2Cl) Ca, 5 H_2O	—

CHAPITRE II

SELS DE BARYUM

L'analogie qui existe entre les chlorures de calcium et les chlorures de baryum à molécules d'acide acétique, est moins grande que celle qu'il y a entre les acétates à molécules d'acide acétique. Il n'y a que l'acétochlorure anhydre que je retrouve avec ces deux métaux :

Ca :

Cl_2Ca, 1 CH_3CO_2H.
(CH_3CO_2Cl) Ca.
(CH_3CO_2Cl) Ca, CaO.

Ba :

Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H.
Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H.
(CH_3CO_2Cl) Ba.

A — Chlorure de Baryum à 1/4 CH_3CO_2H.

Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H.

Obtenu par action de chlorure d'acétyle sur la baryte hydratée.

Proportions :

— baryte hydratée 1 molécule.
— chlorure d'acétyle 10 molécules

Température : 60°.

Temps : 30 minutes.

Dès la mise au contact, il y a une forte effervescence, après avoir été chauffé doucement pendant 30 minutes de manière à maintenir une légère ébullition, je remue ensuite durant cinq minutes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagements de fumées ni d'odeur de chlorure d'acétyle ; j'enfiole alors une poudre blanche très granuleuse cristallisée en lamelles dont la formule est :

Cl_2Ba 1/4 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H
calculé	31,8 %	81,4 %	6,8 %
trouvé	31,7 %	61,1 %	6,9 %
	31,75 %	61,2 %	7,15 %
	31,9 %	61,5 %	6,5 %

Actions de différents solvants sur Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H.

a) *Dans l'alcool absolu.*

En solution dans l'alcool absolu, il se produit une fixation d'alcool sur la molécule de chlorure acide, la formule est donnée par l'analyse :

Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, 1/4 C_2H_5OH.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H	C_2H_5OH
calculé	58,4 %	30,3 %	6,4 %	4,9 %
trouvé	58,3 %	30,35 %	6,6 %	5 %

La solution est saturée par une addition de 0,0044 mol./litre de Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H. Si la solution est évaporée dans le vide sec on recueille le Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, 1/4 C_2H_5OH tandis qu'à l'air humide c'est : Cl_2Ba, 2 H_2O qui se dépose.

b) *Dans l'éther.*

De même, en solution dans l'éther il se forme un produit d'addition qui correspond à la formule de Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, 1/8 $C_4H_{10}O$.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	59,1 %	30,6 %	6,5 %	3,8 %
toruvé	59 %	30,8 %	6,3 %	4 %

Le chlorure complexe se dissout dans l'éther jusqu'à la saturation, c'est-à-dire jusqu'à 0,0067 mol./litre.

La solution évaporée à l'air laisse déposer des cristaux de Cl_2Ba, 2 H_2O, tandis que dans le vide, c'est : Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, 1/8 $C_4H_{10}O$, qui se dépose.

c) *Dans l'acide acétique cristallisable.*

Après être resté 15 jours dans l'acide acétique, j'observe l'existence de trois couches dans le tube à essai.

1°) Un dépôt blanc dont l'analyse conduit à la formule du chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H
calculé	37,6 %	29,8 %	12,6 %
trouvé	57,65 %	29,7 %	12,95 %

2°) Au-dessus une couche blanche volumineuse qui est formé par le chlorure de baryum à 1 CH_3CO_2H que je n'ai pas pu obtenir en traitant l'acétate de baruym à 1 H_2O par le chlorure d'acétyle.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H
calculé	51,1 %	26,5 %	22,4 %
trouvé	51,25 %	26,4 %	22,6 %

3°) La solution surnageante limpide et saturée, elle contient 0,00 36mol./litre de Cl_2Ba, 1 CH_3CO_2H.

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

L'acide chlorhydrique attaque le chlorure de baryum à 1/4 CH_3CO_2H qu'il transforme en chlorure de baryum à 2 H_2O insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Analyse :	Ba	Cl	H_2O
calculé	56,1 %	29,1 %	14,8 %
trouvé	56 %	29,15 %	14,85 %

e) *Dans l'eau.*

Exposé à l'air humide ou bien en solution dans l'eau, il se transforme en chlorure de baryum à 2 H_2O. L'addition d'un excès d'alcool avant l'évaporation à 50° ne produit aucun changement car l'analyse donne encore la formule de Cl_2Ba, 2 H_2O.

Analyse :	Ba	Cl	H_2O
calculé	56,1 %	29,1 %	14,8 %
trouvé	55,9 %	29,2 %	14,9 %
	56,3 %	29,8 %	14,9 %

Pour obtenir un solution saturée, j'ai dû ajouter 0,419 mol./litre de Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H.

B — Chlorure de Baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H.

Trois préparations différentes conduisent à ce même chlorure.

a) *Action de l'acide acétique sur* Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H [Voir — A — (c)].

b) *En traitant l'acétate de baryum* à 1 H_2O *par le chlorure d'acétyle.*

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de baryum à 1 H_2O.
— 20 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 60°.

Temps : 30 minutes.

Le chlorure d'acétyle forme avec l'acétate de baryum à 1 H_2O une pâte blanche très fluide qui bouillonne légèrement au début, c'est pour maintenir cette effervescence que je chauffe doucement ; peu à peu la pâte épaissit, et, reste finalement une poudre granuleuse blanc jaunâtre.

c) *En traitant la baryte hydratée* par le chlorure d'acétyle comme dans la préparation du chlorure de baryum à 1/4 CH_3CO_2H, mais en augmentant les proportions de chlorure d'acétyle et la durée de la réaction.

Proportions :

— 1 molécule de Ba (OH)$_2$.

— 45 moécules de chlorure d'acétyle.

Température : 60°.

Temps : 1 heure.

Cette réaction se fait en deux temps, il y a d'abord formation du chlorure de baryum à 1/4 CH_3CO_2H vérifiée par une prise d'essai au bout de 1/2 heure de réaction, puis ensuite nouvelle addition de 1/4 CH_3CO_2H.

Ce chlorure à 1/2 CH_3CO_2H se présente sous la forme d'une poudre blanche granuleuse cristallisée en bâtonnets.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H
calculé	57,5 %	29,8 %	12,7 %
trouvé	57,7 %	29,6 %	12,9 %
	57,6 %	29,9 %	12,6 %

Action du chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H *sur différents solvants.*

a) *Dans l'alcool.*

Le chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H forme lentement un composé d'addition avec l'alcool absolu, se présentant sous la forme d'une poudre blanche très fine, qui correspond à la formule de Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 C_2H_5OH.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H	C_2H_5OH
calculé	52,4 %	27,2 %	11,1 %	9,3 %
trouvé	52,25 %	27,3 %	10,9 %	9,7 %

La solution surnageante est saturée, elle contient 0,0021 mol./litre de Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 C_2H_5OH.

b) *Dans l'éther.*

De même, dans l'éther, il y a aussi une réaction d'addition entre le chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H et l'éther, c'est une poudre blanche très volumineuse dont l'analyse donne la formule de Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/4 $C_4H_{10}O$.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	53,4 %	27,7 %	11,7 %	7,2 %
trouvé	53,2 %	27,6 %	11,8 %	7,6 %

La solution saturée contient 0,0071 mol./litre de Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/4 $C_4H_{10}O$ obtenu par évaporation dans le vide sec.

c) *Dans l'acide acétique.*

J'ai mis, dans un même volume d'acide acétique, un poids de chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H égal à celui que j'ai pris de chlorure de baryum à 1/4 CH_3CO_2H, dans ce cas, la totalité du chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H se transforme en chlorure de baryum à 1 CH_3CO_2H en 15 jours, et de plus il s'est dissous, le même poids de chlorure de baryum à 1 CH_3CO_2H, soit 0,0063 mol./litre.

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

Le chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H se transforme en chlorure de baryum à 2 H_2O sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Analyse :	Cl	Ba	H_2O
calculé	29,1 %	56,1 %	14,8 %
trouvé	29,2 %	56,3 %	14,5 %

e) *Dans l'eau.*

Exposé à l'air humide, ou en solution dans l'eau, le chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H comme le chlorure à 1/4 CH_3CO_2H, subit une hydrolyse et je recueille le chlorure de baryum à 2 H_2O, seule, la solubilité dans cette eau est légèrement augmentée, en effet la solution est saturée avec une addition de 0,464 mol./litre de chlorure de baryum à 1/2 CH_3CO_2H.

C — Acétochlorure de baryum anhydre.

(CH_3CO_2Cl) Ba.

La baryte hydratée contient 8 H_2O qu'elle perd par chauffage à 130° et en prolongeant la calcination on recueille la baryte anhydre BaO dont la formule est vérifiée par une analyse préalable.

C'est sur cette baryte déshydratée que je fais réagir le chlorure d'acétyle dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule de baryte anhydre.

— 5 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 60°.

Temps : 15 minutes.

Dès la mise en contact, il n'y a pas d'effervescence, je chauffe, mais doucement afin d'éviter les projections ; il se forme au fond de la capsule une croûte dure, puis brusquement une très forte effervescence se produit, toute la partie liquide disparaît laissant un solide très dur en morceaux d'un blanc rosé.

Examen microscopique :

Petites lamelles carrées.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2
calculé	59,3 %	15,3 %	25,4 %
trouvé	59,1 %	15,2 %	25,1 %
	59,2 %	15,4 %	25,6 %
	59,45 %	15,1 %	25,3 %

L'acétochlorure de baryum anhydre traité par l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, donne exactement les mêmes résultats que l'acétochlorure de calcium anhydre, je ne donnerai par conséquent que les résultats.

a) *Dans l'alcool.*

Le corps formé est : (CH_3CO_2Cl) Ba, C_2H_5OH.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2—	C_2H_5OH
calculé	49,4 %	12,8 %	21,3 %	16,5 %
trouvé	49,2 %	12,9 %	21,05 %	16,6 %

La solution saturée contient 0,0064 mol./litre de (CH_3CO_2Cl) Ba, C_2H_5OH.

b) *Dans l'éther.*

L'acétochlorure de baryum additionné 1/2 molécule d'éther pour donner le corps :

(CH_3CO_2Cl) Ba, 1/2 $C_4H_{10}O$.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2—	$C_4H_{10}O$
calculé	51 %	13,2 %	22 %	13,8 %
trouvé	51,1 %	13 %	21,8 %	13,9 %

La solution saturée contient 0,0043 mol./litre.

c) *Dans l'acide acétique.*

L'acétochlorure de baryum donne un produit d'addition avec l'acide acétique, et je recueille le sel signalé par Colson (30) et obtenu par un autre procédé :

(CH_3CO_2Cl) Ba, CH_3CO_2H.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2—	CH_3CO_2H
calculé	47 %	12,2 %	20,2 %	20,6 %
trouvé	47,2 %	12,1 %	20,4 %	20,5 %

La saturation est obtenue avec 0,0064 mol./litre.

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

On recueille le chlorure de baryum à 2 H_2O.

e) *Dans l'eau.*

L'acétochlorure de baryum anhydre au contact de l'eau, additionne 5 H_2O pour donner le sel déjà signalé par Fritzche (30) (CH_3CO_2Cl) Ba, 5 H_2O ; qui est soluble dans l'eau et dont la saturation est obtenue avec 0,54 mol./litre.

Analyse :	Ba	Cl	CH_3CO_2—	H_2O
calculé	42,6 %	11 %	18,3 %	28,1 %
trouvé	42,45 %	10,9 %	18,4 %	28,25 %

SELS DE BARYUM

Sels connus	Sels retrouvés par une autre méthode	Sels nouveaux
Cl_2 Ba, 2 H_2O	Cl_2 Ba, 2 H_2O	Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H
(CH_3CO_2Cl) Ba, CH_3CO_2H	(CH_3CO_2Cl) Ba, CH_3CO_2H	Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H
(CH_3CO_2Cl) Ba, 5 H_2O	(CH_3CO_2Cl) Ba, 5 H_2O	(CH_3CO_2Cl) Ba

CHAPITRE III

SELS DE CADMIUM (36)

L'action du chlorure d'acétyle sur l'acétate hydraté, l'hydroxyde et l'oxyde de cadmium conduit à la formation de chlorures de cadmium à molécules d'acide acétique et d'un acétochlorure, sels non encore signalés.

A — Chlorure de Cadmium à 1 CH_3CO_2H.

Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H.

La réaction a lieu dans une capsule sous la hotte, dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cadmium à 3 H_2O.

— 36 molécules de chlorure d'acéyle.

Température : 50°.

Temps : 1/2 heure.

Toute la quantité de chlorure d'acétyle est versée en une seule fois sur l'acétate de cadmium pulvérisé, puis on chauffe légèrement jusqu'à ce que la température s'élève à 50°, durant le chauffage il y a des bouillonnements, des projections, au bout de 30 minutes à cette température la pâte est presque sèche, le chauffage est arrêté, mais des fumées se dégagent encore, au bout de 1 h. 30 la pâte est complètement sèche, la capsule est mise ensuite sous une cloche contenant de la chaux vive pendant 24 heures. Le corps a pris l'apparence de petits grains jaunâtres cristallisés en aiguilles :

dont la formule est :

Cl_2Cd, CH_3COO H

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	46,3 %	29 %	24,5 %
	46,2 %	28,9 %	24,7 %
	45,9 %	29,2 %	25,1 %

D'après les pourcentages une autre formule pourrait correspondre :

$(CH_3CO_2Cl)\ Cd,\ ClH.$

Mais c'est la première formule qui semble convenir le mieux, en effet :

1°) Odeur :

Les cristaux dégagent une odeur d'acide acétique.

2°) p H :

Le p H de la solution normale de ce chlorure est 4,8, indiquent la présence d'acide acétique libre plutôt que d'acide chlorhydrique. De plus en traitant la solution par l'alcool absolu et en chauffant à 100° il se dégage une odeur d'acétate d'éthyle et non de chlorure d'éthyle. Le chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H est retrouvé par d'autres méthodes :

a) A partir du chlorure de cadmium à 2 H_2O.

b) A partir de l'hydroxyde de cadmium.

a) *A partir du chlorure de cadmium* à 2 H_2O.

Le dispositif de l'expérience est le même que celui qui est employé dans l'étude des acétates, c'est-à-dire un ballon dont le bouchon est muni d'un tube très long faisant réfrigérant ascendant. Je fais agir successivement sur ce chlorure :

1°) l'acide acétique.

2°) l'anhydride acétique.

Acide acétique.

Cette réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule de chlorure de Cd à 2 H_2O.

— 3 molécules d'acide acétique.

Température : 60°.

Temps : 2 heures.

Après avoir laissé refroidir le ballon, je décante le liquide surnageant, puis le solide est séché à la presse, c'est un corps blanc jaunâtre cristallisé en aiguilles.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	46 %	29,2 %	24,5 %
	45,8 %	29 %	25 %

La réaction peut s'écrire :

$$Cl_2Cd,\ 2\ H_2O + CH_3CO_2H \rightleftarrows Cl_2Cd,\ CH_3CO_2H + 2\ H_2O$$

La réaction dans le sens de droite à gauche se produisant en mettant $Cl_2Cd,\ CH_3CO_2H$ en solution dans l'eau et en portant à l'ébullition (voir (e), p. 132).

Anhydride acétique.

La réaction est faite dans les conditions de :

Proportions :

— 1 molécule de chlorure de Cd 2 H_2O.
— 2 molécules d'anhydride acétique.

Température : 60°.

Temps : 2 heures.

Le corps obtenu après séchage se présente sous la même apparence et les résultats des analyses conduisent toujours à la formule :

$$Cl_2Cd,\ CH_3CO_2H.$$

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	45,9 %	28,8 %	24,2 %
	46 %	29,2 %	24,9 %

La réaction doit être :

$$Cl_2Cd,\ 2\ H_2O + 2\ \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\ O \rightarrow Cl_2Cd,\ CH_3CO_2H + 3\ CH_3CO_2H$$

b) *A partir de l'hydroxyde de cadmium.*

La réaction entre l'hydroxyde de cadmium et le chlorure d'acétyle a lieu dans une capsule sous la hotte, en chauffant très légèrement.

Proportions :

— 1 molécule d'hydroxyde de cadmium.
— 8 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 50°.

Temps : 4 heures.

Le chlorure d'acétyle est ajouté progressivement à la totalité de l'hydroxyde de cadmium pulvérisé ; à chaque addition il y a une forte effervescence suivie d'abondantes fumées, ce n'est qu'après avoir mis la totalité du chlorure d'acétyle que l'on chauffe légèrement pendant 4 heures ; à la fin il ne reste dans la capsule qu'une pâte sèche et granuleuse qui est exposée pendant 24 heures sous une cloche contenant de la chaux vive.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	45,8 %	29,2 %	24,4 %
	45,9 %	29 %	24,9 %

Action de chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H
sur différents solvants.

a) *Dans l'alcool.*

Au contact de l'alcool absolu le chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H additionne une molécule d'alcool pour donner le chlorure Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H, 1 C_2H_5OH qui est un peu soluble dans l'alcool ; la saturation est obtenue avec une addition d'environ 0,0020 mol./litre de Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H	C_2H_5O
calculé	38,7 %	24,6 %	20,8 %	15,9 %
trouvé	38,6 %	24,4 %	20,9 %	15,8 %

b) *Dans l'éther.*

De même que dans l'alcool, il se produit une réaction d'addition entre le chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H et l'éther, on obtient au bout de 20 jours environ un corps en forme de petites aiguilles visibles à l'œil nu et qui correspond à la formule :

$$Cl_2Cd,\ CH_3CO_2H,\ 1/2\ C_4H_{10}O.$$

et qui est insoluble dans l'éther.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H	C_2H_5OH
calculé	40 %	25,3 %	21,4 %	13,3 %
trouvé	39,7 %	25 %	21,6 %	13,4 %

c) *Dans l'acide acétique.*

Le chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H se dissout très lentement dans l'acide acétique sans subir aucun changement, pour le recueillir la solution est évaporée dans le vide sec.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	46,3 %	29 %	24,9 %

La solution est saturée quand elle contient environ 0,062 mol./litre.

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

L'acide chlorhydrique attaque le chlorure à 1 CH_3CO_2H qu'il transforme en Cl_2Cd, 2 H_2O.

e) *Dans l'eau.*

Le chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H est soluble dans l'eau froide dans laquelle on doit ajouter environ 0,71 mol./litre de Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H pour que la solution soit saturée. Après une ébullition prolongée il se produit une décomposition et le chlorure recueilli ensuite par évaporation est le chlorure hydraté Cl_2Cd, 2 H_2O.

f) *Action de l'humidité.*

Un poids connu de chlorure est laissé dans une cloche en atmosphère humide pendant 14 jours, temps au bout duquel le poids reste constant, les cristaux étant remplacés par un liquide sirupeux qui recristallise dans l'atmosphère du labo, en Cl_2Cd, CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	46,1 %	29,1 %	24,8 %
trouvé	45,9 %	29,3 %	24,4 %

B — Chlorure de Cadmium à 3/2 CH_3CO_2H.

Ce chlorure à 3/2 CH_3CO_2H se prépare uniquement en traitant l'acétate de cadmium à 3 H_2O par le chlorure d'acétyle et cela dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de Cd, 3 H_2O.
— 18 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 15° (sans chauffage).

Temps : 1 h. 45.

Le chlorure d'acétyle est versé en cinq fois de 1/4 d'heure en 1/4 d'heure sur la totalité de l'acétate ; les deux premières fois il ne reste aucune trace de liquide, des crépitements, puis d'abondantes fumées de chlorure d'acétyle en même temps qu'un dégagement de chaleur. Les fois suivantes l'addition de chlorure d'acétyle forme avec l'acétate une pâte très liquide qui s'épaissit peu à peu, avec toujours d'abondants dégagements de fumées.

Le solide obtenu est laissé environ 24 heures sous cloche, puis on le remet sous la hotte jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune trace de fumée, et enfin il reste 72 heures sous une cloche contenant de la chaux vive.

Examen microscopique :

aiguilles groupées.

L'analyse de ce corps permet d'écrire la formule :

Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	41,2 %	26 %	32,8 %
trouvé : moyenne de 3 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,5 %.	41 %	26,1 %	32,7 %

Chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H
dans différents solvants.

a) *Dans l'alcool.*

Il se forme aussi un composé d'addition, le chlorure de cadmium fixe 3/2 molécules d'alcool ce qui fait le composé :

Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 C_2H_5OH.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H	C_2H_5OH
calculé	32,7 %	20,8 %	26,3 %	20,2 %
trouvé	32,5 %	20,6 %	26,4 %	20 %

Il est légèrement plus soluble que le chlorure complexe obtenu à partir de Cl_2Cd, CH_3CO_2H, la solution saturée contient environ 0,006 mol./litre.

b) *Dans l'éther.*

La même réaction se produit également avec l'éther, après être resté 15 jours en contact le dépôt qui se présente sous la forme de filaments comparables à du coton de verre est analysé, il correspond à la formule :

Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H, 3/4 $C_4H_{10}O$.

Analyse ·	Cd	Cl	CH_3CO_2H	$C_4H_{10}O$
calculé	34,1 %	21,6 %	27,4 %	16,9 %
trouvé	33,8 %	21,8 %	27,1 %	17 %

Le chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H, 3/4 $C_4H_{10}O$ est complètement insoluble dans l'éther, la solution évaporée dans le vide et dans l'atmosphère du laboratoire ne laisse aucun résidu.

c) *Dans l'acide acétique.*

Le chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H est très peu soluble dans l'acide acétique dans lequel il ne subit aucune attaque ; la solution saturée qui contient environ 0,045 mol./litre laisse déposer par évaporation dans le vide :

Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	41,2 %	26 %	32,8 %
trouvé	41,4 %	25,9 %	32,5 %

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

Dès qu'il est au contact de l'acide chlorhydrique, le chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H est attaqué et se transforme en Cl_2Cd, 2 H_2O.

e) *Dans l'eau.*

Le chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H est légèrement plus soluble que le chlorure à 1 CH_3CO_2H pour atteindre la solution saturée on doit ajouter environ 0,85 mol./litre. A l'ébullition il subit une décomposition comme le chlorure précédent.

f) *A l'humidité.*

Après s'être transformé en un liquide dans une atmosphère saturée d'humidité, on l'expose à l'air libre dans le laboratoire au bout de 48 heures des cristaux sont apparus qui correspondent à :

Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2H
calculé	41,2 %	26 %	32,8 %
trouvé	40,8 %	25,9 %	32,9 %

Passage du chlorure de cadmium à 3/2 CH_3CO_2H au chlorure de cadmium à 1 CH_3CO_2H.

D'après les préparations de ces deux chlorures, il apparaît que l'élévation de température empêche la réaction d'addition d'être totale, puisque le chlorure d'acétyle agissant sur l'acétate de cadmium à 3 H_2O dans les deux cas, sans chauffage on obtient le chlorure à 3/2 CH_3CO_2H tandis qu'avec un chauffage léger il se forme le chlorure à 1 CH_3CO_2H.

Par conséquent en chauffant Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H on doit retrouver Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H ; c'est ce qui se produit en maintenant à 50°, sous la hotte, pendant 1/2 heures Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H.

C — Acétochlorure de cadmium.

Il se prépare à partir de l'oxyde de cadmium obtenu par calcination prolongée de l'hydroxyde de cadmium.

Proportions :

— 1 molécule d'oxyde de cadmium.
— 6 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 50°.
Temps : 4 heures.

Au cours de la réaction, le corps change de couleur, de brun jaune (couleur de l'oxyde de cadmium), il devient gris, en grains constitués par des aiguilles (microscope).

L'analyse de ce corps permet d'écrire sa formule :

(Cl CH_3CO_2) Cd.

Analyse :	Cd	Cl	CH_3CO_2—
calculé	54,2 %	17,1 %	28,7 %
trouvé	53,7 %	16,8 %	29,1 %
	54 %	17,3 %	28,5 %
	53,9 %	17 %	29 %

Action de l'acétochlorure de cadmium sur différents solvants.

L'acétochlorure de cadmium est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, de plus il n'est pas attaqué.

L'acide chlorhydrique le transforme en Cl_2Cd, 2 H_2O.

Il est très peu soluble dans l'eau, la solution saturée contient environ 0,009 mol./litre.

L'action de l'acide chlorhydrique, tant sur l'acétate de cadmium hydraté que sur l'acétate de cadmium à 1 CH_3CO_2H n'a conduit qu'à la formation de Cl_2Cd, 2 H_2O.

SELS DE CADMIUM

Sels connus	Sels retrouvés par une autre méthode	Sels nouveaux
Cl_2Cd, 2 H_2O	Cl_2Cd, 2 H_2O	Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H
—	—	Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H
—	—	(Cl CH_3CO_2) Cd

CHAPITRE IV

SELS DE ZINC (33)

« Par action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétate de zinc, il y a formation de composés. Le système Cl_2Zn, CH_3CO_2H, $(CH_3CO_2)_2$ Zn, a été étudié à 30°. C. Davidson A.-W. et Chappell W., constatent l'existence de deux nouveaux sels doubles (Cl CH_3CO_2) Zn et Cl (CH_3CO_2) Zn, Cl_2 Zn, qu'ils ont isolés et analysés (29) ».

L'action du chlorure d'acétyle sur l'acétate de zinc à 2 H_2O et sur le chlorure de zinc à 1 H_2O ne m'a conduite qu'à mettre en évidence un chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H et à retrouver l'acétochlorure de zinc anhydre signalé plus haut. La plupart des réactions qui ont été essayées sont gênées par l'hygroscopicité du chlorure de zinc, elles ont eu lieu soit :

a) En traitant par le chlorure d'acétyle :

1°) l'acétate de zinc à 2 H_2O,

2°) le chlorure de zinc à 1 H_2O.

b) En traitant par l'anhydride acétique le chlorure de zinc à 1 H_2O.

Le résultat de toutes les expériences qui ont été données à la suite, est le même ; il y a tout d'abord une grosse effervescence avec dégagement abondant de fumées, puis le solide disparaît complètement, il reste un liquide qui se colore progressivement en jaune, puis en brun, en prenant une consistance sirupeuse impossible à faire cristalliser, j'ai cependant essayé de différentes façons sans résultat.

1° — Chauffage.

En chauffant longtemps au bain de sable, le liquide devient noir, en refroidissant il se produit un léger épaississement qui disparaît au bout de quelques minutes.

Mais si, je mets ce liquide obtenu dans un dessicateur à SO_4H_2, dès que l'épaississement s'est produit, au bout de cinq minutes il est recouvert de gouttelettes et en 24 heures il est à nouveau liquide.

2° — Séchage et Vide.

Le résultat ne varie pas, si au lieu d'exposer le liquide dans un simple dessicateur à SO_4H_2, je le mets dans un dessicateur dans lequel on fait le vide à l'aide de la trompe à eau.

3° — Froid.

Je l'ai laissé pendant plus d'une semaine :

a) à 0° ;
b) à — 4°,

sans obtenir de cristallisation.

Action du chlorure d'acétyle.

1°) *Sur l'acétate de zinc* à 2 H_2O.

Plusieurs expériences ont été faites dans les conditions suivantes :

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 3 molécules de chlorure d'acétyle.

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
6 molécules de chlorure d'acétyle.

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 12 molécules de chlorure d'acétyle.

Pour chaque série aux températures :

a) *Température du laboratoire* (10°).

Une première fois pendant 3 heures.

Une deuxième fois pendant 24 heures en flacon bouché suivies de 24 heures, le flacon étant en communication avec l'atmosphère du laboratoire au moyen d'un tube fin, afin d'éviter l'action de l'humidité de l'atmosphère.

b) *Température de* 50°.

La réaction se fait dans une capsule chauffée directement.

c) *Température de* 80°.

2°) *Sur le chlorure de zinc* à 1 H_2O.

Les expériences sont menées exactement dans les mêmes conditions que pour l'acétate de zinc à 2 H_2O.

Action de l'anhydride acétique.

L'action de l'anhydride acétique sur le chlorure de zinc à 1 H_2O est menée exactement comme l'action du chlorure d'acétyle, seul le dispositif diffère légèrement puisque la réaction a lieu dans un ballon.

Le corps obtenu dans tous ces essais est toujours un liquide, par conséquent l'analyse ne peut pas conduire à la formule d'un corps défini ; mais un autre essai à une température nettement supérieure m'a permis de mettre en évidence le chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H.

A — Chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H.

Cl_2Zn, 3/2 CH_3CO_2H.

Conditions de l'expérience.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 3 molécules de chlorure d'acétyle.

Le chlorure d'acétyle est en excès si on applique le coefficient de la réaction.

$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 2 H_2O + 2 CH_3CO Cl ➛ Cl_2Zn, 3/2 CH_3CO_2 H + 5/2 CH_3CO_2H

mais le chlorure d'acétyle est beaucoup trop volatil pour qu'on puisse prendre comme proportions :

— 1 molécule d'acétate de zinc à 2 H_2O.
— 2 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 120°.

Temps : 15 minutes.

Le chlorure d'acétyle étant dans une capsule, j'ajoute en trois fois l'acétate de zinc à 2 H_2O pulvérisé et tamisé. On obtient un liquide sirupeux, jaune assez foncé, après le chauffage j'agite sans arrêt, le liquide tout d'abord parfaitement limpide se trouble au bout de quelques minutes, épaissit, finalement c'est une pâte, puis un corps solide blanc en grains qui se forme et que je mets immédiatement en tube bien bouché et paraffiné.

Examen microscopique.

Analyse :	Cl	Zn	CH_3CO_2H
calculé	31,4 %	28,8 %	39,8 %
trouvé	31,3 %	28,6 %	39,9 %
	31,2 %	28,9 %	39,6 %
	31,6 %	28,5 %	40,1 %

Action du chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H
sur différents solvants.

Le chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H est attaqué par l'alcool absolu, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique en donnant un dégagement gazeux, il y a coupure de la molécule entre Cl_2Zn et 3/2 CH_3CO_2H, le chlorure de Zn se dissout dans la solution jusqu'à la saturation qui est abtenue :

— dans l'alcool avec environ 0,08 mol./litre.
— dans l'éther avec environ 0,003 mol./litre.
— dans CH_3CO_2H avec environ 0,05 mol./litre.

Les solutions obtenues sont évaporées de deux façons différentes :

1° — *Dans le vide.*

C'est long et le produit obtenu correspond à la formule de Cl_2Zn anhydre qui s'hydrate très rapidement.

2° — *A l'air libre.*

Il reste un dépôt de Cl_2Zn, 1 H_2O.

Analyse des dépôts et des résidus des solutions évaporées dans le vide :

	$\frac{Cl_2Zn}{Cl}$	Zn	Solvant
calculé	52,2 %	47,8 %	
trouvé	51,9 %	47,9 %	alcool
	52,4 %	47,3 %	dépôt (alcool)
	52,3 %	47,6 %	éther
	51,9 %	47,9 %	éther dépôt
	51 %	47,5 %	CH_3CO_2H
	52,3 %	47,9 %	CH_3CO_2H dépôt

Chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H *dans l'eau.*

Le chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H est décomposé par l'eau, si on porte une solution saturée à l'ébullition, il se dégage une odeur d'acide acétique, et après dessication au bain de sable on recueille le chlorure de zinc à 1 H_2O.

Pour obtenir une solution saturée, on doit mettre environ 0,9 mol./litre.

L'addition d'un excès d'alcool à une solution saturée de chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H suivie d'une évaporation à 50° laisse déposer du chlorure de zinc à 1 H_2O.

Action de l'humidité.

Après être resté 24 heures dans une atmosphère saturée d'humidité le chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H est transformé en un liquide qui est évaporé ensuite au bain de sable ; le dépôt obtenu est constitué par Cl_2Zn, 1 H_2O.

B — Acétochlorure de Zinc.

(CH_3CO_2Cl) Zn, corps signalé par Davidson A.-W. et Chappel W., mais obtenu d'une autre façon.

Je l'ai retrouvé en faisant agir le chlorure d'acétyle sur :

1° — Hydroxyde de zinc :

Précipité à partir de l'acétate de zinc à 2 H_2O par M OH, et soigneusement lavé.

2° — Oxyde de zinc :

Obtenu en calcinant longtemps l'hydroxyde de zinc.

1°) *A partir de l'hydroxyde de zinc.*

Plusieurs expériences ont été faites avec des proportions différentes, mais toujours dans le même temps et à la même température.

Proportions :

— 1 molécule d'hydroxyde de zinc.
— 2 molécules de chlorure d'acétyle.

— 1 molécule d'hydroxyde de zinc.
— 4 molécules de chlorure d'acétyle.

— 1 molécule d'hydroxyde de zinc.
— 8 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : 120°.

Temps : 5 minutes.

Les proportions donnant la réaction avec plus de facilité, sont celles de 1 molécule pour 4 de chlorure d'acétyle.

Je verse doucement le chlorure d'acétyle sur l'hydroxyde de zinc finement pulvérisé, toute trace de liquide disparaît, le solide se prend en grains secs mais qui sont bientôt entourés d'un liquide jaune sirupeux. Je recommence la préparation une deuxième fois afin d'enfioler le solide avant qu'il se recouvre de liquide.

2°) *A partir de l'oxyde de zinc.*

Les préparations ont été faites exactement dans les mêmes conditions, elles ont abouti au même résultat.

L'examen microscopique est difficile à faire, parce que la prise en grains est trop rapide puis les grains brisés le corps obtenu est trop hygroscopique pour permettre l'observation.

Analyse :	Zn	Cl	CH_3CO_2—
calculé	40,7 %	22,2 %	37,1 %
trouvé : moyenne de 4 analyses dont les extrêmes diffèrent de 0,6 % :	40,6 %	22,1 %	37,3 %

Action de l'acétochlorure de zinc anhydre dans différents solvants.

L'acétochlorure de zinc est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; après être resté 15 jours en contact les dépôts sont séchés et analysés, on retrouve le même corps non transformé.

Analyse :	Zn	Cl	CH_3CO_2—	
calculé	40,7 %	22,2 %	37,1 %	
trouvé	40,5 %	22,1 %	37,2 %	alcool
	40,8 %	22,4 %	37 %	éther
	40,9 %	21,9 %	37,4 %	CH_3CO_2H

a) *Dans l'acide chlorhydrique.*

L'acétochlorure de zinc anhydre est soluble dans H Cl, avec un abondant dégagement gazeux, il est transformé en chlorure de zinc à 1 H_2O que l'on retrouve par évaporation du liquide au bain de sable.

b) *Dans l'eau.*

L'acétochlorure de zinc est soluble dans l'eau après évaporation de la solution, je recueille l'acétochlorure de zinc qui n'a subi aucun changement.

Analyse :	Zn	Cl	CH_3CO_2—
calculé	40,7 %	22,2 %	37,1 %
trouvé	40,8 %	22 %	36,9 %

La solution saturée contient environ 0,03 mol./litre.

L'acétochlorure de zinc n'est attaqué que par l'acide chlorhydrique, c'est par conséquent un composé stable, beaucoup plus stable que le chlorure de zinc à 3/2 CH_3CO_2H qui est décomposé par l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique et l'eau.

SELS DE ZINC

Sels connus	Sels retrouvés par une autre méthode	Sels nouveaux
Cl_2Zn, 1 H_2O	—	Cl_2Zn, 3/2 CH_3CO_2H
(Cl CH_3CO_2) Zn	(Cl CH_3CO_2) Zn	—
(Cl CH_3CO_2) Zn, Cl_2Zn	—	—

CHAPITRE V

SELS DE CUIVRE (34)

Je fais agir par différentes méthodes le chlorure d'acétyle successivement sur l'acétate, l'hydroxyde, l'oxyde de cuivre et le chlorure de cuivre à 2 H_2O ; dans tous les cas, le corps obtenu a toujours été le chlorure de cuivre anhydre qui se transforme en chlorure de cuivre à 2 H_2O dès qu'il est au contact de l'air.

Différentes méthodes employées.

A partir de l'acétate de cuivre à 1 H_2O, dans une première série d'expériences, je fais varier les proportions d'acétate de cuivre et de chlorure d'acétyle, en gardant constants le temps et la température depuis :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 1 molécule de chlorure d'acétyle.

jusqu'à :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 10 molécules de chlorure d'acétyle.

Dans une deuxième série, les proportions employées :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 5 molécules de chlorure d'acétyle.

sont toujours les mêmes, la température variant depuis la température du laboratoire (15°), jusqu'à la température de 50° obtenue au bain-marie.

Et enfin, dans une dernière série, seul le temps varie depuis 3 heures jusqu'à 24 heures.

Des essais semblables ont été faits sur l'hydroxyde, l'oxyde et le chlorure de cuivre à 2 H_2O, de même qu'entre l'acide chlorhydrique et l'acétate de cuivre à 1 H_2O.

Ils ont tous conduit à la formation du chlorure de cuivre anhydre s'hydratant très rapidement à l'air.

Un de ces essais constitue une préparation simple de Cl_2Cu.

Préparation du chlorure cuivrique anhydre.

Proportions :

— 1 molécule d'acétate de cuivre à 1 H_2O.
— 2 molécules de chlorure d'acétyle.

Température : sans chauffage.

Appareil : capsule sous la hotte.

L'acétate de cuivre est pulvérisé puis tamisé, on fait agir la totalité du chlorure d'acétyle on agite et on obtient une pâte liquide qui change de couleur en passant du bleu vert au jaune ; puis la pâte épaissit, on laisse évaporer sous la hotte pendant 1 heure 1/2 environ, puis on le met dans un dessicateur. Les seules précautions à prendre sont d'éviter avec soin la moindre trace d'humidité.

Dès le changement de coloration la réaction s'est produite et le chlorure de cuivre anhydre s'est formé, il ne reste qu'à évaporer les dernières traces de chlorure d'acétyle.

$$(CH_3CO_2)_2\,Cu,\ 1\ H_2O\ +\ 2\ CH_3CO\,Cl \rightarrow Cl_2Cu\ +\ 4\ CH_3CO_2H.$$

En laissant dans l'atmosphère du laboratoire le chlorure de cuivre anhydre étalé sur une grande surface, on recueille très rapidement le chlorure de cuivre à 2 H_2O, la réaction est mise en évidence par un changement de coloration, la poudre vire du jaune au vert pâle.

Chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H.

$$Cl_2Cu,\ 1/2\ CH_3CO_2H.$$

Le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est le produit de la réaction entre le chlorure de cuivre à 2 H_2O et l'anhydride acétique. Comme toutes les réactions avec l'anhydride elle a lieu dans un ballon muni d'un tube à dégagement ascendant.

Proportions :

— 1 molécule de chlorure de cuivre à 2 H_2O.
— 9 molécules d'anhydride acétique.

Température : 80°.

Temps : 3 heures 1/2.

De plus l'anhydride acétique et le chlorure de cuivre sont restés en contact sans chauffage pendant 16 heures.

Dès que le chlorure de cuivre est au contact de l'anhydride acétique, le liquide surnageant se colore en jaune orangé, le solide reste au fond en prenant une couleur vert jaunâtre ; peu à peu, au cours du chauffage le liquide devient brun jaune et le solide brun plus foncé cristallisé en aiguilles, puis brusquement le liquide s'éclaircit, prend une couleur nettement jaune, et ces apparences resteront ainsi jusqu'à la fin de l'expérience. Le solide étant lourd, la décantation est très facile, on obtient, d'une part un liquide jaune parfaitement limpide et d'autre part, un solide brun noir.

Liquide.

Il est mis à évaporer sous la hotte, de jaune il se transforme brusquement en vert cru, et durant toute l'évaporation, il gardera cette couleur ; le résidu sec est vert, il est analysé, la formule qui en est déduite est Cl_2Cu, 2 H_2O. Le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est donc légèrement soluble dans l'anhydride acétique et par évaporation à l'air se transforme en Cl_2Cu, 2 H_2O.

Analyse :	Cu	Cl	H_2O
calculé	37,1 %	41,8 %	21,1 %
trouvé	37 %	41,6 %	21,4 %

Solide.

Le corps obtenu est séparé en deux parties, dont l'une est séchée pendant plusieurs heures à la presse, et, malgré les précautions prises pour éviter le plus possible le contact avec l'air, il y a une très légère altération sur quelques points en surface (vert clair); l'autre partie est séchée dans un dessicateur à SO_4H_2 dans lequel on fait le vide, le séchage est plus long, mais il n'y a aucune attaque.

L'examen microscopique est gêné par cette transformation bien qu'elle soit beaucoup moins importante que pour les acétates de cuivre. Il se dégage de ce corps une odeur d'acide acétique.

Examen microscopique.

J'ai essayé deux manières différentes de faire les observations afin de protéger le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H de l'humidité de l'air.

1°) Le chlorure sec sur la lame.

2°) Le chlorure en suspension dans une goutte de liquide décanté.

dans le deuxième cas, j'observe de très petites aiguilles :
dans le premier cas, il se produit un phénomène curieux :

A l'œil nu :

Le corps change légèrement de couleur et devient gris vert clair.

Au microscope :

On observe de grandes baguettes rugueuses avec autour tout un halo de très petites aiguilles qui semblent venir se grouper pour former les grandes baguettes. C'est problablement un mélange de Cl_2Cu, 1/2 CH_3CO_2H et Cl_2Cu, 2 H_2O qui se forme au contact de l'air.

L'analyse permet d'écrire la formule :

Cl_2Cu, 1/2 CH_3CO_2H.

Analyse :	Cu	Cl	CH_3CO_2H
calculé	38,4 %	43,3 %	18,3 %
trouvé	33,6 %	43,4 %	18,1 %
	38,3 %	43,2 %	18,4 %
	38,2 %	43,5 %	18,2 %
	38,5 %	43,1 %	18,6 %
	38,1 %	43,2 %	18,5 %

Action du chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H *sur différents solvants.*

a) *Dans l'alcool.*

Le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est mis dans un excès d'alcool absolu, au bout de quelques minutes il se produit un dégagement gazeux qui dure peu de temps ; la solution reste limpide mais se colore peu à peu en vert foncé, il reste un dépôt brun noir, qui disparaît au bout de 5 jours, il existe alors, dans le liquide une très légère suspension de fines aiguilles. Une partie de la liqueur est laissée à l'air, l'autre est évaporée dans le vide. Dans les deux cas je recueille de très fines aiguilles enchevêtrées bleu pâle.

Il se forme une combinaison entre l'alcool et l'acide acétique inclus dans le chlorure de cuivre, la moitié de l'acétate d'éthyle se fixe sur le chlorure de cuivre et l'autre moitié passe dans la solution. L'analyse du dépôt et du résidu de la solution évaporée dans le vide permet d'écrire la formule :

Cl_2Cu, 1/4 $CH_3CO_2C_2H_5$.

Analyse :	Cu	Cl	CH_3CO_2—	C_2H_5OH
calculé	40,4 %	45,5 %	9,4 %	4,7 %
trouvé	40,3 %	45,6 %	9,2 %	4,5 %
	40,1 %	45,4 %	9,1 %	5 %

La solution saturée en Cl_2Cu, 1/4 $CH_3CO_2C_2H_5$ contient environ 0,055 mol./litre.

b) *Dans l'éther.*

La réaction entre l'éther et le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est violente, elle s'accompagne d'une grande quantité de chaleur et d'un gros dégagement gazeux. Au bout de quelques minutes, la solution se trouble, se colore en bleu turquoise. L'attaque dure 5 jours à la fin desquels le liquide est redevenu limpide bleu ciel,

tout le dépôt se trouve adhérent au fond du tube et d'une teinte uniforme vert amande.

La solution évaporée à l'air laisse déposeé quelques aiguilles de Cl_2Cu, 2 H_2O.

Analyse :	Cu	Cl	H_2O
calculé	37,1 %	41,8 %	21,1 %
trouvé	36,8 %	41,7 %	21,4 %

Le dépôt est analysé après séchage dans le vide, ainsi que le résidu de la solution évaporée dans le vide. La formule qui correspond est : Cl_2Cu, 1/2 $C_4H_{10}O$ cristallisé en aiguilles, l'acide acétique a été remplacé par l'éther.

Analyse :	Cu	Cl	
calculé	36,8 %	41,5 %	21,7 %
trouvé	36,7 %	41,3 %	21,5 %

La solution saturée contient environ 0,01 mol./litre.

c) *Dans l'acide acétique.*

L'acide acétique reste limpide et se colore lentement en vert pâle, l'excès de chlorure de cuivre reste dans le fond sans changer d'apparence, ce n'est d'abord qu'une solution, mais qui est suivie ensuite d'une réaction car après 8 jours le dépôt est jaune brun en paquets, le liquide surnageant n'a pas varié.

Une partie du liquide est abandonnée à l'air, il se forme des cristaux de Cl_2Cu, 2 H_2O.

Analyse :	Cu	Cl	H_2O
calculé	37,1 %	41,8 %	21,1 %
trouvé	37,2 %	41,7 %	21,1 %

Le dépôt après séchage dans le vide est analysé, il correspond à la formule de Cl_2Cu anhydre, par conséquent dans l'acide acétique, il y a rupture de la molécule et le chlorure de cuivre perd la 1/2 CH_3CO_2H qui était incluse.

Analyse du dépôt.	Cu	Cl
calculé	47,1 %	52,1 %
trouvé	46,9 %	52,7 %

Pour obtenir une solution saturée, j'ai dû ajouter environ 0,007 mol./litre.

d) *Dans l'acide chlorhydrique.*

Tout d'abord la solution est incolore, mais au bout de quelques minutes elle devient jaune, il se dépose au fond du tube du chlorure de cuivre anhydre (jaune) en excès, au bout de 4 jours, il n'y a plus aucune trace de solide et la solution est devenue verte.

Le chlorure de cuivre divalent forme avec H Cl des complexes, des cuprité trachlorures. A l'état anhydre leur couleur est intermédiaire entre le vert et le jaune, si on ajoute de l'eau, la couleur évolue vers le vert, le corps prend deux molécules d'eau de cristallisation, c'est bien de l'eau de constitution puisqu'il y a un changement de couleur.

En mettant Cl_2Cu, 1/2 CH_3CO_2H en solution dans H Cl, il y a d'abord transformation du chlorure à 1/2 CH_3CO_2H en chlorure anhydre, puis ensuite formation de cuprité trachlorure mis en évidence par la couleur.

e) *Dans l'eau.*

La solution saturée, à froid, est vert foncé, elle contient environ 236 gr. de chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H au litre, son pH = 2.

Au fur et à mesure que l'on dilue cette solution la couleur évolue vers un vert plus clair tirant vers le bleu et finalement devient bleue. Quand on porte cette solution à l'ébullition il se dégage une odeur d'acide acétique, et un précipité de Cl_2Cu, 2 H_2O apparaît. De même, en laissant évaporer cette solution à l'air ou à l'étuve à 50°, j'obtiens Cl_2Cu, 2 H_2O. L'addition d'alcool à la solution saturée n'apporte aucun changement. Il n'est pas possible d'avoir une fixation d'eau sur le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H, comme c'est le cas pour les chlorures de cadmium à molécules d'acide acétique, par exemple.

f) *Action de l'humidité.*

Après être resté pendant 6 jours sous une cloche en atmosphère saturée le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est transformé en un liquide vert foncé qu'il cristallise ensuite, quand on laisse dans l'atmosphère du laboratoire, en Cl_2Cu, 2 H_2O.

Le chlorure de cuivre anhydre, Cl_2Cu a une grande affinité pour l'eau, avec laquelle il donne Cl_2Cu, 2 H_2O ; la liaison entre Cl_2Cu et H_2O est très solide, elle ne peut être rompue que par un corps très actif, ayant une affinité pour l'eau supérieure à celle du chlorure de cuivre anhydre, comme l'anhydride acétique. Il y a formation d'acide acétique avec l'eau de cristallisation du chlorure de cuivre, ce qui lui laisse une liaison libre, elle se trouve prise ,ensuite, par l'acide acétique formé, en donnant naissance au chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H.

Mais contrairement à la liaison entre Cl_2Cu et 2 H_2O, celle qui existe entre Cl_2Cu et 1/2 CH_3CO_2H est une liaison très lâche qui se rompt facilement dès que le chlorure de cuivre se trouve en présence d'eau. Le chlorure de cuivre à 1/2 CH_3CO_2H est donc très instable.

SELS DE CUIVRE

Sels connus	Sels retrouvés par une autre méthode	Sels nouveaux
Cl_2Cu, 2 H_2O	Cl_2Cu, 2 H_2O	Cl_2Cu, 1/2 CH_3CO_2H
Cl_2Cu	Cl_2Cu	—

CONCLUSIONS GENERALES

Dans la première partie j'ai pu mettre en évidence l'existence d'un certain nombre de corps inconnus jusqu'à maintenant et qui sont obtenus par action de l'anhydride acétique :

Métal	Nouveaux sels (1)	Sels formés à partir du précédent
Mg	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1/2 CH_3CO_2H, 5/2 H_2O
	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 1 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Mg. 1 CH_3CO_2H, 2 H_2O
	—	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 H_2O
	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 CH_3CO_2H	—
	$(CH_3CO_2)_2$ Mg, 3 MgO, 9 H_2O	—
Ca	$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 1/2 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Ca
	$(CH_3CO_2)_2$ Ca, 3/2 CH_3CO_2H	—
Ba	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1/2 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Ba
	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 1 CH_3CO_2H	—
	$(CH_3CO_2)_2$ Ba, 3/2 CH_3CO_2H	—
Cd	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H	5/2 H_2O, $(CH_3CO_2)_2$ Cd, 3/2 H_2O
	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 CH_3CO_2H, 3 H_2O, $(CH_3CO_2)_2$, 3/2 H_2O
	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1 H_2O	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 3/2 H_2O
Zn	$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O, $(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 $C_5H_{12}O$
	—	$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1/2 CH_3CO_2H, 1/4 $C_5H_{12}O$
	—	$(CH_3CO_2)_2$ Zn, 1 H_2O
Cu	$(CH_3CO_2)_2$ Cu 1/2 CH_3CO_2H	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 H_2O
	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 1 CH_3CO_2H	
	$(CH_3CO_2)_2$ Cd, 1/2 CH_3CO_2H,	$(CH_3CO_2)_2$ Cu, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 H_2O

D'après l'étude de ces corps j'ai déduit un certain nombre de propriétés générales se rapportant à ces nouveaux acétates appelés à tort acétates acides car cette appellation ne permet pas la distinction entre eux et les sels ayant encore des H remplaçables par un métal.

Dans la seconde partie, j'ai étudié l'action du chlorure d'acétyle qui est différente de celle de l'anhydride acétique puisque la présence d'eau n'est pas indispensable pour que le chlorure d'acétyle puisse réagir, il se produit alors une réaction d'addition :

$$MO + CH_3CO\,Cl \rightarrow (CH_3CO_2Cl)\,M$$

qui aboutit à la formation d'un acétochlorure.

Mais si la réaction a lieu en présence d'eau, le chlorure d'acétyle donne naissance à l'acide chlorhydrique et à l'acide acétique, l'acide chlorhydrique étant le plus fort forme un chlorure qui possède une liaison libre, puisque tous les chlorures des métaux qui ont été étudiés cristallisent avec des molécules d'eau, sur laquelle peut se fixer une quantité plus ou moins grande d'acide acétique.

Des corps nouveaux ont été obtenus sous l'action du chlorure d'acétyle, de plus il est utilisé dans une préparation simple du chlorure de cuivre anhydre.

Métal	Nouveaux sels	Sels formés à partir de (1)	Sels formés à partir de (1)
Ca	Cl_2Ca, 1 CH_3CO_2H	Cl_2Ca, 1 CH_3CO_2H, 1 C_2H_5OH	Cl_2Ca, 1 CH_3CO_2H, 1/2 $C_4H_{10}O$
	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$, 1 C_2H_5OH	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$, 1/2 $C_4H_{10}O$, $(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$, 1 CH_3CO_2H
	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$, Ca O	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ca$, Ca O, 2 C_2H_5OH	$(Cl\ CH_3CO_2)\ CaO$, 1 $C_4H_{10}O$
Ba	Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H	Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, 1/4 C_2H_5OH	Cl_2Ba, 1/4 CH_3CO_2H, Cl_2Ba, CH_3CO_2H
	Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H	Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/2 C_2H_5OH	Cl_2Ba, 1/2 CH_3CO_2H, 1/4 $C_4H_{10}O$
	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ba$	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ba$, C_2H_5OH	$(Cl\ CH_3CO_2)\ Ba$, 1/2 $C_4H_{10}O$, $(Cl\ CH_3CO_2)\ Ba$, CH_3CO_2H
Cd	Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H	Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H, 1 C_2H_5OH	Cl_2Cd, 1 CH_3CO_2H, 1/2 $C_4H_{10}O$
	Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H	Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H, 3/2 C_2H_5OH	Cl_2Cd, 3/2 CH_3CO_2H, 3/4 $C_4H_{10}O$
	$(CH_3CO_2Cl)\ Cd$	—	—
Zn	Cl_2Zn, 3/2 CH_3CO_2H	—	—
Cu	Cl_2Cu, 1/2 CH_3CO_2H	Cl_2Cu, 1/4 $CH_3CO_2C_2H_5$	Cl_2Cu, 1/2 Cu H_2O

BIBLIOGRAPHIE

1. Späth-Monatshelfte für Chemie — 33 — 235 — 1912.
2. » Bulletin de la Soc. Chimie 1912 — 12 p. 1327.
3. » Bulletin de la Soc. Chimie 1912 — 12 p. 1328.
4. » Colson Bulletin de la Soc. Chimie 1904 — 31 p. 427.
5. Frésenius p. 850 — dosage de l'acide acétique.
6. Pascal — Magnésium.
7. Colson Bulletin de la Soc. Chimie 1904 — 31 — p. 430.
9. Frémy Tome 7 p. 182.
10. Frémy Tome 7 p. 180.
11. Colson Bulletin de la Soc. Chimie 1904 — 31 — p. 429.
12. Frémy Tome 7 p. 181.
13. Frémy Tome 7 — 3 — p. 177.
14. Frémy Tome 7 — 3 — p. 177.
15. Späth Monatshelfte für Chemie — 33 — 235 — 1912.
16. Pascal — Traité de Chimie minérale tome VII p. 288.
17. Cagle W.C. et Vosburgh W.C. J. Amer Chem. Soc. 1935 — 414-415.
18. Mailhe Bull. Soc. Chimique 1909 — 5 — p. 618.
19. Auger Melle Robin Bull. Soc. Ch. — 36 — 1461.
20. Frémy tome 7 — 3 — p. 217.
21. W. Davidson et E. Griswold Am. Chem. Soc. T. 53 p. 1341-1349 4.1931.
(Bull. Soc. Ch. 1937 — 2 — 50 — 1429).
22. K. Sandved Chem. Soc. t. 131 p. 2969 — 2975 — 12 — 1927.
(Bull. Soc. Ch. 1928 — 44 — 523).
23. Mlle Quinet Thèse Paris 1937.
24. Pascal — Traité de Chimie minérale.
25. Pascal — Traité de Chimie minérale.
26. Benrath Bull. Soc. Ch. 36 — 1906 — 2 — p. 803.
27. Frémy tome 7 — 181.
28. Ziese W. (Z. amorg Chem. 1933 — 216 — 196 — 202).
(Bull. soc. Ch. 1933 — 34 — p. 455).
29. Davidson A.W. et Chappell W. Bull. Soc. Ch., 1939 — 61 — 2164-2167.
30. Colson — Bull. Sec. Ch. 1904 — 31 — p. 427.
31. Acétates acides de calcium Marinette Gerbault C.R. 14 octobre 1946.
32. Acétates acides et acétates hydratés de Cadmium L.-J. Olmer et Marinette Gerbault C.R. du 23 mai 1945.
33. Acétates acides et acétochlorures de Zinc Marinette Gerbault C.R. du 8 avril 1946.
34. Combinaison avec l'acide acétique de l'acétate et du chlorure de cuivre (Marinette Gerbault C.R. du 14 janvier 1946).
35. Chlorures de calcium complexe (Marinette Gerbault C.R. du 21 octobre 1946).
36. Combinaison du chlorure de cadmium avec l'acide acétique Marinette Gerbault C.R. du 9 juillet 1945.
37. J.-V. Dubsky et E. Tesarik Bull. Soc. Ch. 48 — 1930 — p. 1074.
38. R. Van Tassel, Bulletin du Musée Royal d'Histoire Naturelle de Belgique, tome XXI, n° 26 — Bruxelles, déc. 1945.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vu et approuvé :

Paris, le 15 Mars 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.